Ueber
Umlagerung von Hydroxamsäuren.

Umlagerung des Benzalphenyl-hydrazons.

Ueber Indigo-oxim.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Robert Howson Pickard B. Sc. (Lond.)

aus Edgbaston, England.

AGAD.
LUDO KAT.
BIBL.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1898.

Ueber Umlagerung von Hydroxamsäuren.

Umlagerung des Benzalphenylhydrazons.

Ueber Indigo-oxim.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Robert Howson Pickard B. Sc. (Lond.)

aus Edgbaston, England.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1898.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Joh. Thiele, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung nachstehende Arbeit ausgeführt wurde, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Theoretischer Teil. Seite

Abschnitt I. Ueber Umlagerung von Hydroxamsäuren 7

„ II. Versuche zur Darstellung von Naphtylurazolen . . . 15

„ III. Umlagerung des Benzalphenylhydrazons 17

„ IV. Ueber Indigo-oxim 20

Experimenteller Teil.

Abschnitt I. Versuche mit Benzhydroxamsäure 21

„ II. „ „ Zimmthydroxamsäure 26

„ III. „ „ Hydrozimmthydroxamsäure 33

„ IV. „ „ Phenylessighydroxamsäure 38

„ V. „ „ Acethydroxamsäure 42

„ VI. „ zur Darstellung von Naphtylurazolen . . . 43

„ VII. „ mit Benzalphenylhydrazon 46

„ VIII. Indigomonoxim 49

Theoretischer Teil.

Abschnitt I.

Ueber Umlagerung von Hydroxamsäuren.

Ersetzt man ein H-Atom im Hydroxylamin durch ein Säureradical, so entstehen Verbindungen, welche die Eigenschaften von Säuren aufweisen. Man nennt diese Verbindungen Hydroxamsäuren. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Lösungen mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung annehmen und dass sie in verdünnter essigsaurer Lösung mit Kupferacetat unlösliche Kupfersalze bilden.

Die Darstellung dieser Säuren geschieht in der Regel nach einer der vier folgenden Methoden:

a) durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Säurechloride [1];

b) durch Einwirkung von Hydroxylamin auf einen Ester in Anwesenheit von Natriumäthylat [2];

c) durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Säureanhydride [3];

d) durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Säureamide.[4]

Hiervon sind die beiden letzteren nur in der aliphatischen Reihe benützt worden.

Für eine Hydroxamsäure sind theoretisch vier Formeln möglich:

I. $R.CO.NH.OH$ III. $R.CO.O.NH_2$

II. $RC(OH)=N.OH$ IV. $RC(=O)-NH-OH$

1) Lossen, Ann. **161**, 347; **175**, 285.
2) Jeanrenaud, Ber. **22**, 1270.
3) Miolati, Ber. **25**, 699.
4) Hoffmann, Ber. **22**, 2854.

Davon können jedoch die zwei letzten ohne weiteres übergangen werden, da die Hydroxylgruppe des Hydroxylamins in den Hydroxamsäuren unverändert bleibt, wie Lossen[1]) bewiesen hat. Der letztere hat gezeigt, dass die Ester der Hydroxamsäuren in normaler Weise durch Behandlung des Kalisalzes mit Aethyljodid dargestellt werden können. Behandelt man diese Ester mit verdünnten Säuren, so spalten sie sich in die entsprechende Carboxylsäure und Aethoxylamin, woraus hervorgeht, dass in den Hydroxamsäuren eine Hydroxylgruppe an das Stickstoffatom gebunden ist. Es sind verschiedene Versuche unternommen worden, um definitiv festzustellen, dass diesen Verbindungen die eine oder die andere von den beiden übrigen Formeln zuzuschreiben sei. Allein einige Reactionen dieser Substanzen sind nur leicht nach der ersten, andere wiederum nur leicht nach der zweiten Formel zu erklären. So erhielten Minunni und Ortoleva[2]) Benzanilid und Hydroxylamin, indem sie Dibenzhydroxamsäure mit Anilin behandelten.

Diese Reaction lässt sich leichter nach der ersten Formel erklären.[3]) Anderseits gelang es Lossen,[4]) zwei isomere Aethylderivate der Benzhydroxamsäure darzustellen, in denen die Aethylgruppe an ein Sauerstoffatom gebunden war und die beide das gleiche Diäthylderivat lieferten, was schwer zu erklären ist, wenn einer Hydroxamsäure die erste Formel beigelegt werden soll. Es wird daher jetzt allgemein angenommen, dass wir in den Hydroxamsäuren ein Beispiel von Desmotropie haben, geradeso wie bei den Säureamiden, die bald nach der Amidformel, $R.CO.NH_2$, und bald nach der Oxyimidformel $RC\begin{matrix}OH\\ \diagdown\\ \diagup\\ NH\end{matrix}$ reagieren. In der That können die Hydroxamsäuren als Säureamide angesehen werden, in denen ein an das Stickstoffatom gebundenes Wasserstoffatom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt ist.

Das H-Atom der Hydroxylgruppe des Hydroxylaminrestes wird durch direkte Einführung eines andern Säureradicals in die Hydroxamsäure ersetzt, was durch die Thatsache bewiesen wird, dass die neuen Verbindungen von Eisenchlorid nicht mehr gefärbt werden und keine

---

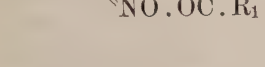
1) Ann. **252**, 174.

2) Gazetta Italiana **23** [2], 242.

3) Das heisst, wenn man als die Formel für Benzanilid $C_6H_5CO.NHC_6H_5$ nimmt. Vgl. im experim. Teil: Reaction von Anilin auf Acetylzimmthydroxamsäure.

4) loc. cit.

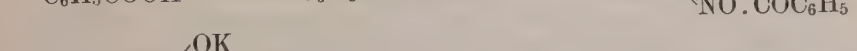
unlöslichen Kupfersalze bilden. Für diese Verbindungen können wiederum zwei Formeln aufgestellt werden, nämlich:

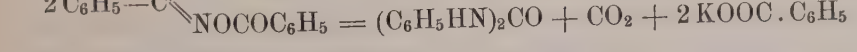


II. $RCO.NH.O.OCR_1$

Früher bezeichnete man diese Substanzen als „Diacylhydroxamsäuren". Werner[1]) wies jedoch darauf hin, dass es eigentlich richtiger sei, dieselben „Acylhydroxamacylester" zu nennen. So änderte er beispielsweise die Bezeichnung „Dibenzhydroxamsäure" in „Benzhydroxambenzoylester". Es weisen diese Verbindungen aber doch gewisse Säureeigenschaften auf; auch bilden dieselben in einigen Fällen wohl charakterisierte Salze. Obgleich es eigentümlich klingen mag, wenn man eine Verbindung, welche durch eine Schotten- und Baumann'sche Reaction entstehen kann, eine Säure nennt, so ist es doch eine ebenso schwerfällige wie ungewöhnliche Ausdrucksweise, wenn man z. B. von dem Kalisalze eines Acylhydroxamacylesters spricht. Da sich diese Arbeit fast ausschliesslich mit der Umwandlung dieser Salze beschäftigt, wird die frühere Art der Bezeichnung beibehalten und demgemäss die erste der beiden oben genannten Formeln benützt werden.

Lossen[2]) hat gezeigt, dass das Kalisalz der Dibenzhydroxamsäure beim Kochen mit Wasser symmetrischen Diphenylharnstoff, benzoësaures Kalium und Kohlendioxyd liefert. Diphenylharnstoff wird jedoch leicht unter Bildung von Anilin zerlegt. Infolgedessen hat Lossen diese Reactionen als ein Mittel vorgeschlagen, um eine —COOH-Gruppe durch eine $-NH_2$-Gruppe zu ersetzen, beispielsweise:



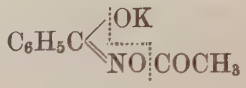


---

1) Ber. 25, 31.
2) loc. cit.

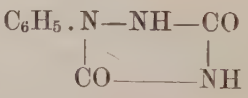
Weiter hat derselbe bewiesen, dass diese Reactionen nicht bloss für Benzoësäure, sondern auch für mehrere substituierte Benzoësäuren, z. B. für Paratoluylsäure, gelten.

Nach Hantzsch[1]) bildet sich der gleiche Harnstoff, wenn Acetylbenzhydroxamsäure mit kohlensaurem Kali behandelt wird. Der genannte Forscher erklärt dies, indem er annimmt, dass zunächst Kaliumacetat von dem Salze der Acetylbenzhydroxamsäure abgespalten wird,

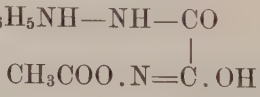


wodurch ein Zwischenprodukt entsteht (C_6H_5CNO), das eine Umlagerung in Phenylisocyanat C_6H_5NCO erfährt. Letzteres reagiert dann in der gewöhnlichen Weise mit dem vorhandenen Wasser zur Bildung von symmetrischem Diphenylharnstoff.

Kurz hierauf bekamen Thiele und Schleussner[2]) Phenylurazol



aus Phenylhydrazidoxalacethydroxamsäure



durch Condensation mit Dimethylanilin.

Dieses Resultat lässt sich in analoger Weise erklären und liess vermuten, dass diese eigentümliche Umlagerung eine allgemeine Reaction der Hydroxamsäuren ist.

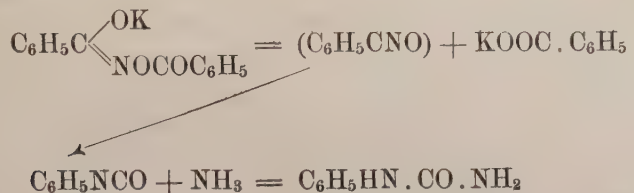
Dieses näher zu untersuchen, ist der Zweck der folgenden Arbeit.

Falls das der Fall ist, so ergibt sich die Möglichkeit, durch Spaltung der Kalisalze dieser Diacylhydroxamsäuren in Anwesenheit von Aminen oder Alkoholen Harnstoffe oder Carbaminsäureester mittels der bekannten Additionsreactionen der Isocyanate zu

---

1) Ber. 27, 1256.
2) Ann. 295, 167.

erhalten. Dies ist im Verlaufe der vorliegenden Arbeit in mehreren Fällen gelungen; so wurde z. B. Monophenylharnstoff durch Spalten des Kalisalzes der Dibenzhydroxamsäure in Anwesenheit von Ammoniak gebildet. Die Bildung dieses Harnstoffes vollzieht sich nach folgenden Gleichungen:



Es ist dies eine mehr oder minder allgemeine Reaction der Hydroxamsäuren, die einen Vergleich mit verschiedenen analogen Fällen nahe legt und der Reaction des Benzoylazoimids

am ähnlichsten ist.

Diese Verbindung wurde von Curtius[1]) dargestellt. Nach demselben spaltet sie sich beim Kochen mit Alkohol unter Bildung des Phenylurethans: beim Kochen mit Wasser unter Bildung des symmetrischen Diphenylharnstoffs; in beiden Fällen findet Stickstoffentwicklung statt. Es ist auch hier die Entstehung eines Zwischenproduktes (C_6H_5CON) anzunehmen, das in Phenylisocyanat C_6H_5NCO umgewandelt wird.

Thiele und Schleussner[2]) erhielten durch eine Condensation von Phenylhydrazidoxalacethydroxamsäure mit Dimethylanilin Phenylurazol statt des erwarteten Oxalylphenyltriazans.[3])

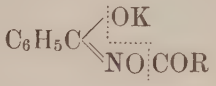
Diese Reaction der Hydroxamsäuren ist auch analog der Hofmann'schen Umlagerung von Säureamiden und erinnert an die Beckmann'sche Umlagerung von Oximen.

Diese neue Reaction wurde im Verlaufe der vorliegenden Arbeit bei fünf verschiedenen Hydroxamsäuren, nämlich bei den der Benzoë-, Zimmt-, Hydrozimmt-, Phenylessig- und Essigsäure entsprechenden

1) J. f. prakt. Chemie **50**, 286; **52**, 210; **53**, 513.
2) loc. cit.
3) Siehe Abschnitt II.

untersucht. Dieselben bilden eine Reihe, die sich von einer rein aromatischen bis zu einer rein aliphatischen Säure erstreckt. Neu sind darunter die Hydroxamsäuren, die der Hydrozimmt- und Phenylessigsäure entsprechen. Man erhält dieselben nach Jeanrenauds Methode, indem man die Ester in absolut alkoholischer Lösung in Anwesenheit von Natriumäthylat mit Hydroxylamin behandelt. Da diese Hydroxamsäuren beide in Wasser mehr oder weniger löslich sind, isoliert man sie vermittels der Kupfersalze.

Die Kalisalze der Dibenzhydroxam- und der Acetylbenzhydroxamsäuren sind gut charakterisierte, beständige Verbindungen. Behandelt man eine derselben mit einem primären oder sekundären Amin in Gegenwart von Alkohol oder Wasser, so bildet sich ein Harnstoff. Diese Reaction ist, wie eben auseinandergesetzt, so zu erklären, dass z. B.



zuerst benzoësaures oder essigsaures Kalium abspaltet (das sich in dem vorhandenen Wasser oder Alkohol löst), worauf der Rest (C_6H_5CNO) in Phenylisocyanat C_6H_5NCO umgewandelt wird, welch letzteres sich mit dem Amin zur Bildung eines Harnstoffes verbindet, nach der Gleichung:

$$C_5H_5NCO + HN.RR_1 = C_6H_5HN.CO.N.RR_1$$

(wo R, R_1 Alkylgruppen bezeichnen).

Auf diese Weise wurde sowohl das Kalisalz der Dibenzhydroxamsäure wie das der Acetylbenzhydroxamsäure mit Ammoniak, Anilin, Monoäthylanilin und Aethylamin behandelt und es entstanden in jedem Falle die entsprechenden Harnstoffe. Hydrazin reagiert in analoger Weise unter Bildung des Hydrazids der Phenylcarbaminsäure.

Kocht man irgend eines dieser Salze mit absolut wasserfreiem Methyl- oder Aethylalkohol, so spaltet es sich unter Bildung der entsprechenden Ester der Phenylcarbaminsäure (Phenylurethane). In diesem Falle reagiert der Alkohol mit dem sich bildenden Isocyanat nach der Gleichung:

$$C_6H_5NCO + HOR = C_6H_5HNCOOR$$

(wo R eine Alkylgruppe bezeichnet).

Die Zimmthydroxamsäure ist von Rostoski[1]) beschrieben worden. Er erhielt dieselbe durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Cinnamylchlorid, jedoch mit schlechten Ausbeuten. Sie lässt sich viel besser durch Behandlung des Zimmtsäureesters mit Hydroxylamin und Natriumäthylat darstellen. Sie lässt sich leicht acetylieren und benzoylieren, doch sind die Kalisalze dieser neuen Säuren weit weniger beständig als die entsprechenden Verbindungen der Benzhydroxamsäuren. Das Kalisalz der Acetylzimmthydroxamsäure

$$C_6H_5CH = CH.C\begin{cases} OK \\ NOCOCH_3 \end{cases}$$

wird in Gegenwart von Ammoniak sofort zersetzt, jedoch bildet sich kein Harnstoff, sondern die Acetylgruppe wird abgespalten unter Zurückbildung des gelben Alkalisalzes der Zimmthydroxamsäure.

Möglicherweise bilden sich Harnstoffe in normaler Weise durch die Einwirkung von Wasser und Anilin, denn es wurden unbeständige Substanzen erhalten, deren Zusammensetzung nicht bestimmt werden konnte. Aus der Natur des Amino-Styrols[2]) $C_6H_5CH{=}CH.NH_2$, einer Verbindung, die sich sogar in ätherischer Lösung spontan zersetzt, könnte gefolgert werden, dass die Styrenylharnstoffe unbeständig sind.

Man erhält jedoch die Ester der Styrenylcarbaminsäure in beinahe quantitativer Ausbeute, indem man das Kalisalz der Acetyl- oder Benzoylzimmthydroxamsäure mit Alkoholen kocht. Diese Ester werden von alkoholischer Kalilauge sofort unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Phenylacetaldehyd zersetzt. Die Entstehung des letzteren lässt sich wie folgt erklären: durch die Einwirkung des Alkalis wird zuerst das Urethan zu Aminostyrol verseift, dann wird die Doppelbindung gegen das Stickstoffatom hin verschoben unter Bildung eines Körpers von der Formel $C_6H_5CH_2.CH = NH$, der sich wie alle Imidoaldehyde sofort zersetzt und Phenylacetaldehyd und Ammoniak gibt.

Die Alkalisalze der Acetyl- und der Benzoylhydrozimmthydroxamsäure sind äusserst unbeständig. Sie reagieren jedoch leicht mit Wasser unter Bildung von symmetrischem Diphenäthylharnstoff.[3])

---

1) Ann. **178**, 213 et seq.

2) Komppa, Ber. **26**, Ref. 677.

3) Das Radikal $C_6H_5CH_2.CH_2$— wird in dieser Arbeit durchgehends als „Phenäthyl“ bezeichnet.

Die Säuren selbst oder deren Salze spalten, mit Ammoniak behandelt, die Acetylgruppe ab und lassen ein Salz der Hydroxamsäure zurück. Kocht man die Kalisalze der Acetylhydrozimmthydroxamsäure mit Anilin in absolutem Alkohol, so bilden sich symmetrischer Diphenäthylharnstoff und Essigester. Zu diesem unerwarteten Resultate gelangt man auch, wenn man die Salze nur mit absolutem Alkohol kocht. Man kann diese Reaction erklären, wenn man annimmt, dass die Salze in absolutem Alkohol in die Säure und in Kaliumäthylat zerfallen, worauf sich die Elemente der Essigsäure abspalten und Phenäthylisocyanat gebildet wird. Letzteres wirkt auf die Essigsäure und den Alkohol und bewirkt die Bildung des Harnstoffes und des Essigesters nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5.CH_2CH_2.C\begin{matrix}OH\\ \diagdown\!\!\diagup\\ NOCOCH_3\end{matrix} + C_2H_5OH$$

$$= 2(C_6H_5CH_2CH_2CNO) + C_2H_5OH + 2CH_3COOH$$

$$= 2\,C_6H_5CH_2CH_2.NCO + C_2H_5OH + 2CH_3COOH$$

$$= \begin{matrix}C_6H_5CH_2.CH_2HN\\ C_6H_5CH_2.CH_2HN\end{matrix}\!\!>CO + C_2H_5O.COCH_3 + CO_2 + CH_3COOH$$

Zur Stütze dieser Erklärung dürfte es dienen, dass die gleichen Produkte gebildet werden, wenn Acetylhydrozimmthydroxamsäure in absolutem Alkohol nur mit der Hälfte der zur Neutralisation berechneten Menge Natriumäthylat gekocht wird.

Das Kalisalz der Acetylphenylessighydroxamsäure ist in seinen Eigenschaften dem entsprechenden Derivat der Hydrozimmtsäure sehr ähnlich. Die Bildung des symmetrischen Dibenzylharnstoffs aus diesem Salze durch die Einwirkung von Wasser vollzieht sich beinahe quantitativ. Kocht man eine alkoholische Lösung des Salzes mit Anilin, so wird der symmetrische Benzylphenylharnstoff gebildet. Die Reactionen dieses Salzes mit Ammoniak und Alkohol sind den bei den Acylhydrozimmthydroxamsäuren beobachteten durchaus ähnlich.

Die Diacethydroxamsäure ist in jeder Hinsicht eine sehr schwache Säure und zeigt eine starke Neigung, in Anwesenheit von Wasser eine Acetylgruppe unter Bildung von Essigsäure abzuspalten. Es gelang nicht, ein Kalisalz darzustellen, doch konnte nach sorgfältiger

Behandlung der Säure mit verdünnter Soda durch Isolierung von Methylamin die Bildung von symmetrischem Dimethylharnstoff erkannt werden.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass in sämtlichen Versuchen die Alkalisalze dieser Diacylhydroxamsäuren mit Wasser unter Bildung von symmetrischen disubstituierten Harnstoffen reagierten.[1]) Die Neigung dieser Salze mit Aminen und Alkoholen unter Bildung von Kohlensäurederivaten zu reagieren ist ungleich. Bei den aromatischen Säuren ist die Reaction eine allgemeine. In dem Masse aber, wie der aromatische Charakter der Säure abnimmt, wird sie weniger verlässlich, indem bald nur Carbaminsäureester (siehe Zimmthydroxamsäure), bald nur Harnstoffe (siehe Phenylacethydroxamsäure) gebildet werden.

Merkwürdig ist, in wie geringem Grade der Schmelzpunkt von der Acetylierung der Hydroxylgruppe einer Hydroxamsäure beeinflusst wird. Dies ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

	Schmelzpunkt		Schmelzpunkt
Benzhydroxamsäure[2]) . . .	124° C.	Acetylbenzhydroxamsäure[4])	125° C.
Zimmthydroxamsäure . . .	111,5	Acetylzimmthydroxamsäure .	112
Hydrozimmthydroxamsäure .	78	Acetylhydrozimmthydroxamsäure	99
Phenylessighydroxamsäure .	121	Acetylphenylessighydroxamsäure	121
Acethydroxamsäure[3]) (wasserfrei) . .	87—88	Diacethydroxamsäure[5]) . .	89

Abschnitt II.

Versuche zur Darstellung von Naphtylurazolen.

Pinner[6]) hat Phenylurazol dargestellt, indem er das Phenylsemicarbazid mit Harnstoff schmolz. Die Versuche in ähnlicher Weise Naphtylurazol darzustellen misslangen, seiner Ansicht nach, infolge

1) Es darf nicht vergessen werden, dass zur Vervollständigung dieser Reaction Wärme erforderlich ist. Dass die Versuche mit Zimmthydroxamsäure im Vergleiche zu andern misslangen, rührt wahrscheinlich davon her, dass die Reactionsprodukte bei der Anwendung von Wärme zersetzt werden (vgl. den experimentellen Teil).

2) Lossen, Ann. **161**, 347.

3) Hoffmann, Ber. **22**, 2854.

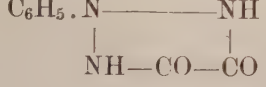
4) Werner, Ber. **25**, 43; Hantzsch, Ber. **27**, 1256.

5) Hantzsch, Ber. **25**, 703.

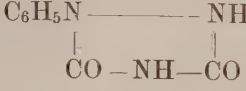
6) Ber. **21**, 1219.

der Unlöslichkeit der Naphtylsemicarbazide in dem geschmolzenen Harnstoff. Thiele und Schleussner[1]) gelang es, im Verlaufe einer zu andern Zwecken angestellten Untersuchung Phenylurazol darzustellen. Beim Behandeln von Phenylhydrazidoxalester mit Hydroxylamin und dann mit Essigsäureanhydrid erhielten nämlich die oben genannten Phenylhydrazidoxalacetylhydroxamsäure

welche nach der Condensation nicht das erwartete Oxalylphenyltriazan



sondern unter Umlagerung Phenylurazol



lieferte.

Die Versuche zur Wiederholung dieser Reactionen mit Derivaten der Naphtylhydrazine schlugen infolge der Unlöslichkeit dieser Substanzen fehl.

Der α-Naphtylhydrazidoxaläthylester ist bereits von Freund[2]) beschrieben worden. In alkoholischer Lösung reagiert derselbe leicht mit Hydroxylamin unter Bildung von Naphtylhydrazidoxalhydroxamsäure

$$\alpha C_{10}H_7 . NH . NH . CO . CONH . OH.$$

Diese Verbindung ist sehr wenig löslich in allen organischen Lösungsmitteln, weswegen die verschiedenen Methoden zur Acetylierung sämtlich fehlschlugen. Der Verfasser, von Prof. J. Thiele auf die äusserst energischen acetylierenden Eigenschaften aufmerksam gemacht, welche eine Mischung von Essigsäureanhydrid mit Spuren

1) Ann. **295**, 167.
2) Ber. **24**, 4192.

reiner Schwefelsäure aufweist, erhielt durch Anwendung der genannten Mischung einen amorphen, aber löslicheren Körper, der nach der Analyse und seinen Eigenschaften ein Triacetylderivat dieser Hydroxamsäure ist; doch misslangen alle Versuche, denselben zu einem Ringe zu condensieren.

In ähnlicher Weise wurde β-Naphtylhydrazidoxalhydroxamsäure dargestellt. Dieselbe ist noch weniger löslich als die α-Verbindung. Ebenso verliefen alle Versuche, sie zu acetylieren, resultatlos.

Abschnitt III.

Umlagerung des Benzalphenylhydrazons.

Bei den Versuchen, Naphtylhydrazidoxalhydroxamsäure zu acetylieren, erhielt ich bei der Einwirkung einer Mischung von Essigsäureanhydrid und Spuren Schwefelsäure ein Triacetylderivat. Die Idee lag sehr nahe, das Acetylieren von Hydrazonen in ähnlicher Weise zu versuchen. Das α-Acetylphenylhydrazin ist schwer zugänglich. Um dieses darzustellen, behandelte ich zuerst das von E. Fischer[1]) beschriebene Benzalphenylhydrazon mit dieser Mischung, in der Hoffnung, dass es acetyliert würde und durch Spaltung α-Acetylphenylhydrazin lieferte.[2]) Ich bekam einen schön krystallisierten Körper vom Schmelzpunkt 136°. Zu meiner Ueberraschung gab dieser Analysenzahlen, die weder mit einem Acetylhydrazon, noch mit einem Acetylhydrazin stimmten, sondern mit dem Ausgangsmaterial, nämlich dem Benzalphenylhydrazon. Nach weiteren Versuchen wurde es klar, dass in dieser Weise ein Isomeres des Benzalphenylhydrazons (das nach E. Fischer den Schmelzpunkt 152° hat) gebildet wird. Dieses Isomere unterscheidet sich von dem alten bedeutend durch seine grössere Löslichkeit. Es wird in das alte Hydrazon durch längeres Stehen, beim Erwärmen, oder beim Behandeln mit alkoholischem Kali übergeführt. Die Möglichkeit, dass wir einen Fall der sogenannten physikalischen Isomerie vor uns haben, ist wohl ausgeschlossen, da eine konzentrierte Lösung einer der beiden Formen auf Zusatz von einem Krystall der andern nur die ursprünglich ge-

---

1) Ann. 190, 134.

2) Michaelis hat schon Acetylbenzalphenylhydrazon durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr bis 200° von Benzalphenylhydrazon und Essigsäureanhydrid dargestellt. Ann. 252, 304.

löste Form krystallisieren lässt. Die Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol und Eisessig zeigen, dass das neue Isomere die einfache Formel besitzt.

Nach der von Hantzsch und Werner entwickelten Theorie können alle Verbindungen vom Typus $R.R_1C = NR_2$ in zwei stereoisomeren Formen existieren, nämlich:

$$\begin{array}{ccc} R.C.R_1 & & R.C.R_1 \\ \| & \text{und} & \| \\ NR_2 & & R_2.N \end{array}$$

Z. B. für Benzalphenylhydrazon sind die zwei Formen:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5CH & & C_6H_5CH \\ \| & \text{und} & \| \\ N.NH.C_6H_5 & & C_6H_5.HN.N \end{array} \quad \text{möglich.}$$

Bevor man aber zwei Formen derselben Substanz als stereoisomer bezeichnen kann, ist es unter anderem notwendig, zu zeigen, dass sie sich auch chemisch verschieden verhalten. Zu diesem Zwecke wurden Untersuchungen mit beiden Formen neben einander unternommen.

Mit Diazobenzol liefern beide nach der Methode von v. Pechmann[1]) dasselbe Formazylbenzol.

Nach der Oxydation[2]) mit Jod gibt die alte Form des Hydrazons syn-Benzilosazon und Dibenzaldiphenyldihydrotetrazon (Schmelzpunkt 186°). Das Isomere liefert beim gleichen Verfahren dasselbe Benzilosazon, aber kein Hydrotetrazon. Man konnte erwarten, dass beide Formen dasselbe Formazylbenzol und dasselbe Benzilosazon geben, da diese Produkte in stark alkalischen Lösungen entstehen und unter dieser Bedingung die neue Form des Hydrazons unbeständig ist.

Bei der Oxydation mit Amylnitrit nach der Vorschrift von v. Pechmann[3]) erhielt man aus beiden Formen des Benzalphenylhydrazons dasselbe Hydrotetrazon (Schmelzpunkt 186°), aber aus der neuen Form des Hydrazons wurde das zweite von Ingle und Mann[4]) beschriebene Oxydationsprodukt vom Schmelzpunkte 202° nicht erhalten.

---

1) Ber. **27**, 1690.
2) Ingle und Mann, Journ. Chem. Soc. **1895**, 606.
3) Ber. **27**, 2920.
4) Ibid.

Die alte Form des Hydrazons wird durch Bleisuperoxyd in Eisessig leicht zu dem Hydrotetrazon vom Schmelzpunkte 186° oxydiert. Unter denselben Bedingungen aber liefert die neue Form kein Hydrotetrazon, sondern kleine Spuren einer anderen Substanz (die wahrscheinlich anti-Benzylosazon ist).

Auf Grund dieses verschiedenen Verhaltens bei der Oxydation darf man diese Isomeriefälle als räumliche betrachten. In sehr vielen von den festgestellten Fällen der Stereoisomerie hat man erfahren, dass die stabile Form den höheren Schmelzpunkt hat und die anti-Formel besitzt. Man darf daher als wahrscheinliche räumliche Formeln für diese beiden Formen des Benzalphenylhydrazons die folgenden annehmen:

$$\alpha)\quad \begin{array}{l} C_6H_5CH \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; N.NH.C_6H_5 \end{array} \qquad\qquad \beta)\quad \begin{array}{l} C_6H_5CH \\ \quad\;\; \| \\ C_6H_5NH.N \end{array}$$

(Stabile) Anti-Modification vom Schmelzpunkte 152° C. (von E. Fischer beschrieben).

(Labile) syn-Modification vom Schmelzpunkte 136° C.

Zur Stütze dieser Annahme kann man die Thatsache anführen, dass die α-Form des Hydrazons bei der Oxydation nach der Methode von Ingle und Mann[1]) das von ihnen beschriebene syn-Benzilosazon liefert:

$$\begin{array}{l} C_6H_5C\text{———————————}C.C_6H_5 \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \quad\;\; N.NHC_6H_5 \quad C_6H_5HN.N \end{array}$$

Später wurde entdeckt, dass bei der Darstellung der β-Modification die Schwefelsäure durch Chlorzink ersetzt werden kann.

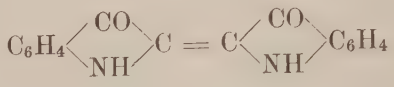
Die folgenden Verbindungen: Benzophenonphenylhydrazon, Benzaldiphenylhydrazon, Benzalsemicarbazon und p-Tolylphenylketonphenylhydrazon wurden auch mit der Essiganhydridschwefelsäure oder Essiganhydridchlorzinkmischung behandelt. Sie lösen sich darin, werden aber zerstört oder beim Schütteln mit Eiswasser unverändert ausgefällt.

---

1) loc. cit.

Abschnitt IV.
Ueber ein Oxim des Indigo.

Mittels einer langen Reihe von Reactionen hat v. Baeyer die Formel für Indigo wie folgt bestimmt:



Es ist jedoch kein direkter Beweis für die Anwesenheit einer —CO-Gruppe im Indigo erbracht worden. Frühere Versuche, Phenylhydrazone darzustellen, blieben erfolglos. Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit gelang die Bildung eines Monoxims. Wenn nämlich fein verteilter Indigo in einer ätzalkalischen Lösung von Hydroxylamin gelöst wird, entsteht ein Oxim, dessen alkalische Lösung an der Luft sofort oxydiert wird. Infolge dessen musste dasselbe in einer Wasserstoffatmosphäre dargestellt werden. Man erhält auf diese Weise jedoch nur ein Indigomonoxim. Ein Dioxim war auch bei grossem Hydroxylaminüberschuss nicht zu erhalten. Dieses Oxim liefert, mit Zinkstaub in ätzalkalischer Lösung behandelt, zunächst einen blauen, unlöslichen Körper, der sich nachher löst und eine Küpe gibt, genau wie Indigo eine Küpe von Indigoweiss liefert. Oxydiert man die Küpe an der Luft, so wird nicht das Oxim niedergeschlagen, sondern man erhält einen blauen, unbeständigen, stets mehr oder weniger mit Zink verunreinigten Körper, der höchst wahrscheinlich ein Monoimid des Indigo ist. Als Beweis dafür wurde ein Pentaacetylderivat der entsprechenden Leukoverbindung dargestellt, ähnlich wie Liebermann[1]) Tetraacetylindigoweiss erhielt.

Ein Teil einer Lösung des Oxims in Eisessig wurde mit Acetylchlorid, ein anderer mit Chlorwasserstoffgas behandelt; doch liefern diese Experimente, durch die eine Beckmann'sche Umlagerung bewirkt werden sollte, beide kein bestimmtes Resultat, da die entstandenen Produkte nicht krystallisieren und zur Analyse nicht rein genug dargestellt werden können.

1) Ber. **21**, 442, **24**, 4134.

Experimenteller Teil.

Abschnitt I.

Versuche mit Benzhydroxamsäure.

Man stellt die Dibenzhydroxamsäure am leichtesten dar und erhält die beste Ausbeute, wenn man die von Lossen[1]) angegebene Methode befolgt. Wird eine alkoholische Lösung der Säure mit methylalkoholischem Kali[2]) neutralisiert, so wird das Kalisalz in krystallinischer Form niedergeschlagen.

Acetylbenzhydroxamsäure ist sowohl von Werner[3]) wie von Hantzsch[4]) dargestellt worden. Sie lässt sich jedoch vorteilhafter nach der Methode des ersteren, nämlich durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzhydroxamsäure gewinnen.

Kaliumsalz. Neutralisiert man eine alkoholische Lösung der Säure mit methylalkoholischem Kali, so wird das Kalisalz in Form glänzender Blättchen niedergeschlagen. Es ist in Wasser leicht löslich und zeigt alkalische Reaction auf Lackmus.

Beim Abrauchen mit Schwefelsäure gaben 0,2652 g Substanz 0,1056 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_6H_5C\langle^{OK}_{NOCOCH_3}$:	Gefunden:
Kalium 17,97 %	17,85 %

1) Ann. **161**, 347.
2) Ibid.
3) Ber. **25**, 43.
4) Ber. **27**, 1256.

Bildung von symmetrischem Diphenylharnstoff aus den obigen Verbindungen.

Lossen[1]) und Hantzsch[2]) haben bewiesen, dass die beiden Acylbenzhydroxamsäuren beim Behandeln mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali Diphenylharnstoff liefern. Zur Vervollständigung dieser Reaction ist jedoch eine Erwärmung der Kalisalzlösung dieser Säuren erforderlich. Beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur besteht der ausgeschiedene Niederschlag nicht ausschliesslich aus Diphenylharnstoff, sondern es enthält derselbe auch einige Zwischenprodukte, was Rottermund[3]) bezüglich der Dibenzhydroxamsäure bewiesen hat. Dasselbe ist jedoch auch der Fall, wenn man Acetylbenzhydroxamsäure anwendet.

Bildung von Monophenylharnstoff durch Behandlung von Acylbenzhydroxamsäure mit Ammoniak.

Man kocht Dibenzhydroxam- oder Acetylbenzhydroxamsäure (oder besser deren Kalisalz) mit verdünntem Ammoniak, worauf sich allmählich ein Niederschlag ausscheidet, der abfiltriert und aus verdünntem Alkohol krystallisiert wird. Die Krystalle schmelzen bei 147° C., dem Schmelzpunkt des Monophenylharnstoffs nach Steiner.[4]) Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich Anilin, was durch die Chlorkalkreaction erkannt wird.

Bei der Analyse gaben:

0,1502 g Substanz 27,6 ccm Stickstoff bei 12° und 721 mm.

Berechnet für $C_6H_5HN.CONH_2$:	Gefunden:
Stickstoff 20,58 %	20,67 %

Dieser Harnstoff entsteht aus Acylbenzhydroxamsäure nach der folgenden Gleichung:

$$C_6H_5C\begin{matrix}OH\\ \diagdown\\ \diagup\\ NOCOR\end{matrix} + NH_3 = (C_6H_5CNO) + NH_4.OCOR$$

(wo R = CH_3 oder C_6H_5)

$$C_6H_5NCO + NH_3 = C_6H_5HN.CONH_2.$$

1) loc. cit.
2) loc. cit.
3) Ann. 175, 268.
4) Ber. 8, 518.

Bildung von symmetrischem Diphenylharnstoff beim Behandeln des Kalisalzes der Dibenzhydroxamsäure mit Anilin.

Es werden 0,8 g Kalisalz mit 15 ccm absolutem Alkohol und 1 g Anilin vier Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Man verdünnt dann mit Wasser und extrahiert die Mischung mit viel Aether. Das Anilin wird demselben nach sorgfältigem Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure entzogen und die ätherische Lösung nun mit Soda gewaschen. Nachdem man mit Kaliumcarbonat getrocknet und den Aether abdestilliert hat, krystallisiert man den Rückstand aus verdünntem Alkohol um. Man erhält so 0,5 g symmetrischen Diphenylharnstoff vom Schmelzpunkte 235° C.[1])

Nach der Gleichung

$$C_6H_5C\begin{matrix}OK\\ \diagdown\\ \diagup\\ NOC_6H_5CO\end{matrix} + C_6H_5NH_2 = (C_6H_5HN)_2CO + KOOC.C_6H_5$$

sollten 0,8 g Kalisalz 0,6 g Diphenylharnstoff geben. Diese Ausbeute ist doppelt so gross, wie die beim Behandeln des Kalisalzes mit Wasser erzielte, da nach der Gleichung

$$2\,C_6H_5C\begin{matrix}OK\\ \diagdown\\ \diagup\\ NOCOC_6H_5\end{matrix} + HO = (C_6H_5HN)_2CO + 2\,KOOC.C_6H_5 + CO_2$$

0,8 g Kalisalz 0,3 g Diphenylharnstoff geben.

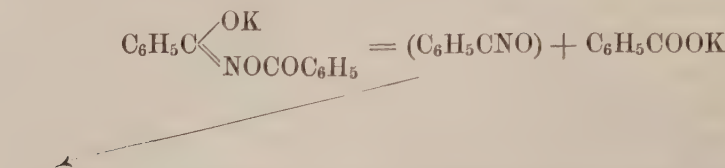
Bildung von α-Phenyl-β-phenyläthylharnstoff beim Behandeln des Kalisalzes der Dibenzhydroxamsäure mit Monoäthylanilin.

Man kocht das Kalisalz zwei Stunden lang auf dem Wasserbade mit wenig absolutem Alkohol und Monoäthylanilin, worauf die Mischung mit Wasser verdünnt, angesäuert und mit Aether extrahiert wird. Nachdem die ätherische Lösung sorgfältig mit Soda gewaschen worden ist, wird sie getrocknet und der Aether abdestilliert. Der Rückstand krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Form grosser farbloser Prismen, die bei 91° schmelzen und, im Reagenzrohr erhitzt, den charakteristischen Geruch von Phenylisocyanat entwickeln. Schmelzpunkt des α-Phenyl-β-Aethylphenylharnstoffs ist nach

---

1) Weith, Ber. 9, 821.

Gerhardt[1]) 91° C. Die Bildung dieses Harnstoffs wird durch die nachstehende Gleichung dargestellt:

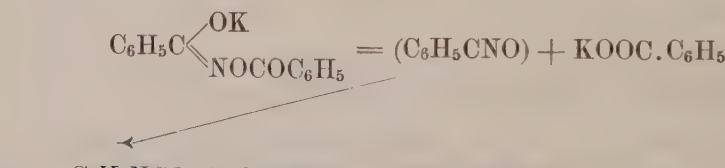


$$C_6H_5C(OK)(NOCOC_6H_5) = (C_6H_5CNO) + C_6H_5COOK$$

$$C_6H_5NCO + C_6H_5NH.C_2H_5 = C_6H_5HN.CO.N.C_2H_5.C_6H_5.$$

Bildung von symmetrischem Phenyläthylharnstoff beim Behandeln des Kalisalzes der Dibenzhydroxamsäure mit Monoäthylamin.

Das Kalisalz wird eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler mit einer überschüssigen wässerigen Lösung des Amins und Alkohols erwärmt. Danach setzt man vorsichtig Wasser zu, bis die Lösung milchig wird. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus, die nach wiederholter Krystallisation aus verdünntem Alkohol bei 99° schmelzen, der Temperatur, die von Wurtz[2]) als Schmelzpunkt des symmetrischen Phenyläthylharnstoffs bezeichnet wird. Die Bildung dieses Harnstoffs vollzieht sich nach der folgenden Gleichung:



$$C_6H_5C(OK)(NOCOC_6H_5) = (C_6H_5CNO) + KOOC.C_6H_5$$

$$C_6H_5NCO + C_2H_5NH_2 = C_6H_5HN.CO.NH.C_2H_5.$$

Bildung von Phenylcarbaminsäurehydrazid durch Einwirkung von Hydrazin auf das Kalisalz der Dibenzhydroxamsäure.

Man kocht 3 g Kalisalz mit 1 g Hydrazinhydrat und 15 ccm Alkohol 2 Stunden lang unter Rückfluss und lässt die entstehende Lösung auf dem Wasserbade bis zur Trockne eindampfen. Schliesslich entzieht man dem Rückstande alles Wasser, indem man ihn im Exsiccator über Schwefelsäure stehen lässt, und extrahiert ihn mit heissem Benzol. In der Kälte scheidet die Benzollösung Krystalle aus, die, nachdem

1) Ber. **17**, 2093.
2) Bl. [1862], **4**, 203.

sie mit Aether gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert worden sind, bei 122° schmelzen, dem von Curtius[1]) angegebenen Schmelzpunkte des Phenylcarbaminsäurehydrazids. Sie weisen überdies die folgenden von Curtius der genannten Substanz zugeschriebenen Eigenschaften auf: sie sind unlöslich in Aether und kaltem Wasser, löslich in Chloroform, heissem Benzol, heissem Wasser und verdünnten Alkalien und reduzieren ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren bildet sich Anilin. Zur weiteren Identifizierung wurde die Acetonverbindung des Hydrazids dargestellt. Die Base wurde in überschüssigem Aceton gelöst, das Aceton auf dem Wasserbade abgedampft und die entstehende krystallinische Masse aus Wasser und wenig Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen farblosen Nadeln schmolzen bei 150° C., dem von Curtius[2]) für Acetonylphenylcarbaminsäurehydrazid angegebenen Schmelzpunkte. Die Bildung dieser Verbindung wird durch die folgende Gleichung dargestellt:

$$C_5H_5C\begin{cases}OK\\ NOC_6H_5CO\end{cases} = (C_6H_5CNO) + C_6H_5.COOK$$

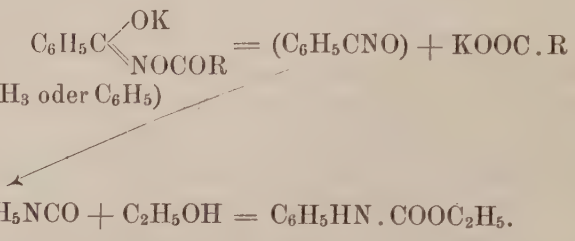
$$C_6H_5NCO + H_2N.NH_2 = C_6H_5HN.CO.NH.NH_2.$$

Bildung von Phenylurethan aus dem Kalisalze der Acetylbenzhydroxamsäure oder der Dibenzhydroxamsäure.

Man kocht das Kalisalz 8 Stunden lang mit absolutem Aethylalkohol. Das Salz der Acetylsäure geht nach kurzer, dasjenige der Dibenzhydroxamsäure nach längerer Zeit in Lösung. Der Unterschied rührt ohne Zweifel daher, dass essigsaures Kalium weit löslicher in Alkohol ist als benzoësaures Kalium. Der Alkohol wird dann abdestilliert und Wasser zugesetzt; nachdem die Mischung mit Dampf destilliert worden ist, erhält man aus dem Destillat nadelförmige Krystalle, die bei 51,5° C. schmelzen. Beim Erwärmen mit Barytwasser wird kohlensaures Baryum niedergeschlagen, während nach dem Zusetzen von Chlorkalk die Anwesenheit von Anilin an der entstandenen violetten Färbung erkannt wird. Schmelzpunkt des

1) J. f. prakt. Chemie **53**, 526.
2) J. f. prakt. Chemie **53**, 530.

Phenylurethans nach Wilm und Wischin[1]) 51,5—52° C. Die Bildung des Phenylurethans wird durch die folgende Gleichung dargestellt:



$$C_6H_5C\begin{matrix}OK\\NOCOR\end{matrix} = (C_6H_5CNO) + KOOC.R$$

(wo R = CH_3 oder C_6H_5)

$$C_6H_5NCO + C_2H_5OH = C_6H_5HN.COOC_2H_5.$$

Den Phenylcarbaminsäuremethylester erhält man, wenn man das Kalisalz der Dibenzhydroxamsäure in derselben Weise mit wasserfreiem Methylalkohol behandelt. Derselbe bildet Krystalle, die bei 47° schmelzen, dem Schmelzpunkt des Esters nach Hentschel.[2])

Abschnitt II.

Versuche mit Zimmthydroxamsäure.

Die Zimmthydroxamsäure, seit dem Jahre 1875 bekannt, wurde von Rostoski[3]) durch die Einwirkung von Cinnamylchlorid auf salzsaures Hydroxylamin dargestellt, doch ist die auf diese Weise erzielte Ausbeute eine sehr geringe, indem Rostoski aus 215 g Cinnamylchlorid nur 9 g des Bariumsalzes der Zimmthydroxamsäure erhielt. Ausserdem gewann er 12,5 g Dizimmthydroxamsäure. Der Rest des Chlorids wurde in Zimmtsäure umgewandelt. Ein weiterer Uebelstand neben der spärlichen Ausbeute ist der langwierige Prozess, durch den die beiden Säuren getrennt werden. Es lässt sich jedoch die Zimmthydroxamsäure viel leichter durch die Reaction von Hydroxylamin (in alkoholischer Lösung) auf Zimmtsäureester in Anwesenheit von Natriumäthylat darstellen.

Man löst zu diesem Zwecke 70 g salzsaures Hydroxylamin in 300 ccm Methylalkohol und zersetzt das salzsaure Salz, indem man 23 g metallisches Natrium, in 300 ccm absolutem Aethylalkohol gelöst,

---

1) Ann. **147**, 158.
2) Ber. **18**, 978.
3) Ann. **178**, 213 et seq.

zusetzt. Ist die alkoholische Hydroxylaminlösung kalt geworden, so setzt man 176 g Zimmtsäureäthylester[1]) zu und vermischt das Ganze mit einer kalten Lösung von 23 g Natrium in 350 ccm absolutem Alkohol. Nach einigen Minuten beginnt sich das gelbe Natriumsalz der Hydroxamsäure auszuscheiden. Allmählich gesteht die Mischung zu einer gelben teigigen Masse, die man 12 Stunden lang stehen lässt, worauf das Natriumsalz nebst dem Kochsalz abfiltriert und mit Alkohol gewaschen wird. Die so erhaltene gelbliche Masse wird dann in einem grossen Ueberschusse Eiswasser gelöst und das Natriumsalz allmählich durch langsames Eintropfen von verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei man die Lösung kräftig mit der Turbine verrührt und jede Temperatursteigerung vermeidet. Auf diese Weise erhält man bei sorgfältigem Verfahren die Zimmthydroxamsäure in schön krystallinischem Zustande, in Form farbloser Tafeln, welche bei 108—110° schmelzen. Die Ausbeute beträgt ungefähr 85—90% der Theorie, berechnet nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH{=}CH.COOC_2H_5 + NHOH = C_6H_5CH{=}CH.CO.NH.OH + C_2H_5OH.$$

Während sich die Säure niederschlägt, ist kräftiges Umrühren mit der Turbine erforderlich, da die Säure sonst eine starke Neigung zum Oeligwerden zeigt. Die so dargestellte Säure ist rein genug zu weiterer Verwendung und beinahe ganz frei von Zimmtsäure.

Die nach dieser Methode erhaltene Zimmthydroxamsäure weist die von Rostoski[2]) der Substanz zugeschriebenen Eigenschaften auf. Schmelzpunkt nach einer Umkrystallisation aus Chloroform 111,5° C., ein wenig höher als der von Rostoski bezeichnete (dessen Produkt nach mehrmaliger Umkrystallisation aus Alkohol bei 110° schmolz).

Acetylzimmthydroxamsäure.

$$C_6H_5{-}CH{=}CH.C\begin{matrix}OH\\ \diagdown\\ \diagup\\ NOCOCH_3\end{matrix}$$

Man vermischt gleiche Gewichte Zimmthydroxamsäure und Essigsäureanhydrid und schüttelt so lange, bis die Säure gelöst ist. Eine

1) Man erhält den Ester unschwer in guter Ausbeute nach Fischers Esterifizierungsmethode. Ber. 28, 3225.

2) loc. cit.

Temperaturerhöhung darf nicht eintreten. Die Lösung wird dann in Eiswasser gegossen und mit einer Turbine gut verrührt, worauf sich das überschüssige Anhydrid zersetzt und die Acetylverbindung als mehr oder weniger gefärbte krystallinische Masse niedergeschlagen wird. Dieselbe wird abfiltriert, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt ungefähr 90 % der angewandten Säure.

0,1610 g Substanz gaben 0,3818 g CO_2 und 0,0790 g H_2O.
0,2526 g „ „ 15,2 ccm Stickstoff bei 10° und 724 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_3$:		Gefunden:
Kohlenstoff	64,39 %	64,67 %
Wasserstoff	5,36	5,45
Stickstoff	6,82	6,86

Die Acetylzimmthydroxamsäure krystallisiert aus Benzol in Form farbloser, glänzender Tafeln vom Schmelzpunkt 112° C. Sie ist löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, etwas löslich in Aether und Wasser und unlöslich in Ligroin. Auf Lackmuspapier zeigt sie saure Reaction. Ihre Lösungen geben keine Färbung mit Eisenchlorid und liefern kein unlösliches Salz mit essigsaurer Kupferlösung. Beim Erwärmen mit Wasser bildet sich Zimmtsäure. Dasselbe ist der Fall, wenn die Hydroxamsäure mit Essigsäureanhydrid erwärmt wird.

Kaliumsalz. Man löst die Acetylsäure in einem grossen Ueberschusse absoluten Alkohols und neutralisiert mit verdünnter methylalkoholischer Kalilauge, worauf das Salz in vollkommen farblosen Flocken niedergeschlagen wird. Beim Vorhandensein von überschüssiger Kalilauge wird jedoch die Masse gelb und man erhält das gelbe Kalisalz der Zimmthydroxamsäure. Beim Aufbewahren in vollkommen trocknem Zustande ist das Salz ganz beständig, setzt man es aber feuchter Luft aus, so nimmt es infolge der Bildung des Hydroxamsäuresalzes nach und nach eine gelbe Färbung an. Es ist ziemlich löslich in Methylalkohol, zeigt schwach alkalische Reaction auf feuchtes Lackmuspapier und verpufft beim Erwärmen.

0,3410 g gaben 0,1220 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_6H_5CH{=}CHC\langle^{OK}_{NOCOCH_3}$:	Gefunden:
Kalium 16,04 %	16,04 %

Benzoylzimmthydroxamsäure.

$$C_6H_5CH{=}CHC\begin{matrix}OH\\ \diagdown\\ \diagup\\ NOCOC_6H_5\end{matrix}$$

Zimmthydroxamsäure wird in trockenem Aether gelöst und die berechnete Menge Benzoylchlorid zugesetzt. Darauf gibt man einen Ueberschuss von trockenem kohlensaurem Kalium in die Lösung und lässt dieselbe über Nacht stehen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und die Kalisalze werden mit angesäuertem Wasser ausgewaschen. Die Benzoylsäure wird dann aus Alkohol umkrystallisiert.

0,3338 g Substanz gaben 15,4 ccm Stickstoff bei 10° und 724 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_3$:	Gefunden:
Stickstoff 5,24 %	5,26 %

So erhalten, stellt die Benzoylzimmthydroxamsäure lange, glänzende, nadelförmige Prismen vom Schmelzpunkt 144° C. dar. Sie ist in Wasser und Aether unlöslich, weist keine der charakteristischen Reactionen der Zimmthydroxamsäure auf, und zeigt auf Lackmuspapier saure Reaction.

Kaliumsalz. Das Kaliumsalz bildet sich, wenn man eine verdünnte alkoholische Lösung genau mit einer verdünnten Lösung methylalkoholischer Kalilauge neutralisiert. Das Salz wird langsam in Form kleiner Nadeln ausgeschieden, die auf Reagenzpapier schwach alkalisch reagieren und beim Erwärmen verpuffen.

0,2742 g Substanz gaben 0,0760 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_6H_5CH{=}CHC\begin{matrix}OK\\ \diagdown\\ \diagup\\ NOCOC_6H_5\end{matrix}$:	Gefunden:
Kalium 12,78 %	12,54 %

Bildung der Ester der Styrenylcarbaminsäure durch Behandlung der Kalisalze der Acetyl- oder der Benzoylzimmthydroxamsäure mit den entsprechenden Alkoholen.

Man kocht das Kalisalz[1]) ungefähr 2 Stunden lang mit einem Ueberschusse von absolut wasserfreiem Methyl- bezw. Aethylalkohol,

1) Erhitzt man Zimmthydroxamsäure mit absolutem Alkohol 6 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr, so bildet sich Ammoniak und gleichzeitig ein ungesättigtes Oel, das nach Extraction mit Aether und wiederholtem sorgfältigem Waschen mit Säuren und Natronlaugen zwischen 130—150° übergeht, keinen Stickstoff enthält und Styrol sein dürfte.

wobei das Salz allmählich in Lösung geht, worauf man die Lösung in viel kaltes Wasser giesst. Beim Stehen scheidet die milchige Flüssigkeit nach und nach Krystalle aus.

Styrenylcarbaminsäureäthylester

$C_6H_5CH{=}CH\,.\,HN\,.\,COOC_2H_5$

wird in der angegebenen Weise dargestellt. Derselbe lässt sich leicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren, ist aber dann stets schwach gelblich gefärbt. Beim Destillieren mit Wasserdampf erhält man denselben in Form farbloser Nadeln von Schmelzpunkt 89° C.

0,1578 g Substanz gaben 0,4000 g CO_2 und 0,0984 g H_2O.
0,2482 g „ „ 16,5 ccm Stickstoff bei 14° und 715 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_2$:		Gefunden:
Kohlenstoff	69,10 %	69,13 %
Wasserstoff	6,80	6,92
Stickstoff	7,33	7,35

Die Bildung dieses Urethans vollzieht sich nach der folgenden Gleichung:

$$C_6H_5CH{=}CHC\begin{matrix}OK\\ \diagdown\\ \diagup\\ NOCOR\end{matrix} = (C_6H_5CH{=}CHCNO) + KOOCR$$

(wo $R = CH_3$ oder C_6H_5)

$$C_6H_5CH{=}CH\,.\,NCO + C_2H_5OH = C_6H_5CH{=}CH\,.\,HN\,.\,COOC_2H_5.$$

Das Urethan ist löslich in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin. Es ist wenig löslich in Wasser und zeigt neutrale Reaction auf Lackmus. Beim Erhitzen mit Barytwasser bildet sich ein Niederschlag von kohlensaurem Baryum. Beim Aufbewahren in feuchter Luft zersetzt es sich unter Bildung von Benzaldehyd, der an dem Geruch und an der freiwilligen Oxydation zu Benzoësäure erkannt wurde.

Styrenylcarbaminsäuremethylester.

$C_6H_5CH{=}CH\,.\,HNCOOCH_3.$

Die Darstellung dieser Substanz ist analog derjenigen des Aethylesters. Im Vergleiche mit dem letzteren ist der Methylester viel flüchtiger mit Wasserdampf und nicht so löslich in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Man erhält denselben leicht durch Kry-

stallisation aus verdünntem Alkohol in Form farbloser Tafeln von schönem Perlmutterglanze, die bei 115° C. schmelzen.

0,1705 g Substanz gaben 0,4252 g CO_2 und 0,0970 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_2$:		Gefunden:
Kohlenstoff	67,79 %	68,01 %
Wasserstoff	6,21	6,26

Verseifung des Strenylcarbaminsäureesters.

Bei dem Versuche, diese Ester mit methylalkoholischem Kali zu verseifen, entwickelt sich sofort, selbst in der Kälte, Ammoniak und die Lösung wird rot. Die letztere wird nun gekocht, bis sämtliches Ammoniak verjagt ist, angesäuert und mit Aether extrahiert. Durch Fractionieren des Aetherrückstandes erhält man ein Oel, das zwischen 204° und 207° C. übergeht. Das Thermometer steigt darauf auf 260° C. und der kleine, übergehende Teil erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Die Krystalle der letzteren zeigen saure Reaction auf Lackmus, sind in Soda löslich und schmelzen bei 75° C. Der zuerst übergehende Teil erstarrt noch nicht in einer Eis- und Kochsalzmischung. Er reduziert ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung und gibt die Fuchsinfarbe für Aldehyde. Obwohl nicht genug zur Vornahme einer Analyse dargestellt wurde, unterliegt es keinem Zweifel, dass der Aldehyd Phenylacetaldehyd [1]) ist und dass die Krystalle aus Phenylessigsäure [2]) bestehen.

Einwirkung von Wasser auf das Kalisalz der Acetylzimmt- oder der Benzoylzimmthydroxamsäure.

Löst man das Kalisalz in eiskaltem Wasser, so bleibt die Lösung farblos und es bildet sich langsam ein Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren aus Eisessig in Form gelblicher kleiner Nadeln krystallisiert, die unter Zersetzung scharf bei 135° C. schmelzen. Lässt man die Temperatur der Lösung auf ungefähr 50° C. steigen, so wird die letztere gelb und enthält Zimmthydroxamsäure. Der entstandene Niederschlag

---

1) Phenylacetaldehyd siedet bei 205—207° C. (Radziszewski, Ber. 9, 372).

2) Phenylessigsäure schmilzt bei 76° und siedet bei 262° (Anschütz und Berns, Ber. 20, 1390).

wird aus Eisessig umkrystallisiert und besteht aus Nadeln vom gleichen Aussehen wie die früheren, doch schmelzen dieselben bei 149° unter Zersetzung. Erwärmt man endlich das Kalisalz mit Wasser auf dem Wasserbade, so findet Zersetzung statt und es bildet sich Benzaldehyd und eine stark gefärbte, unkrystallisierbare, gelbliche Masse. Die erwähnten Krystalle wurden mehrere Male analysiert, doch lieferten die Ergebnisse dieser Analyse [1]) keine Anhaltspunkte für die Zusammensetzung dieser Substanzen. Ausser Benzaldehyd und Ammoniak wurde durch Kochen mit Säuren oder Alkalien kein erkennbares Zersetzungsprodukt gebildet.

Einwirkung von Ammoniak.

Die Einwirkung von Ammoniak auf die Kalisalze der Acetyl- und Benzoylzimmthydroxamsäure wurde unter verschiedenen Reactionsbedingungen studiert. In keinem einzigen Falle wurde ausser dem Ammoniaksalze der Zimmthydroxamsäure irgend ein Produkt erhalten.

Erwärmt man Acetylzimmthydroxamsäure mit absolut alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr, so wird Acetamid gebildet und es findet sich keine Spur irgend eines in Wasser unlöslichen Harnstoffs.

Einwirkung von Anilin.

Erwärmt man Acetylzimmthydroxamsäure mit Anilin, so wird Zimmtanilid vom Schmelzpunkt 152° C.[2]) gebildet.

Wird die Acetylsäure oder das Kalisalz mit Anilin und absolutem Alkohol gekocht und die Mischung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so entsteht ein theeriges Produkt, aus dem sich keine bestimmte krystallisierbare Verbindung isolieren liess.

---

1) Vom Schmelzpunkt 149°	C	69,87	67,03	69,79
	H	5,35	5,01	5,23
	N	9,38	9,06	9,33
Vom Schmelzpunkt 135°	C	70,60		
	H	5,15		
	N	7,47		
Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2O_5$:	C	69,93		
	H	5,17		
	N	9,09		

2) Edeleanu und Zaharia, Bullet. **3**, 81.

Abschnitt III.

Versuche mit Hydrozimmthydroxamsäure (β-Phenylpropionhydroxamsäure).

Darstellung der Hydrozimmthydroxamsäure.

$C_6H_5CH_2CH_2CONHOH$.

23 g Natrium werden in 300 ccm absoluten Alkohols gelöst und hierzu eine Lösung von 70 g salzsaurem Hydroxylamin in 300 ccm Methylalkohol gegeben. Nachdem die Mischung etwas abgekühlt ist, wird sie mit 178 g Hydrozimmtsäureäthylester[1]) versetzt und noch 34 g ($1^1/_2$ Mol.) in 500 ccm Aethylalkohol gelösten Natriums zugesetzt. Man erhält die Temperatur vier Stunden lang auf 45—50°. Es wird dann mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure schwach angesäuert. Versetzt man die Mischung nun mit einer wässerigen Lösung von Kupferacetat, so wird das Kupfersalz der Hydroxamsäure niedergeschlagen. Der voluminöse grüne Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gut gewaschen und auf einem Thonteller an der Luft getrocknet. Das Kupfersalz wird in Aether suspendiert und durch den letzteren ein Strom von Schwefelwasserstoff geleitet. Dieser zersetzt das Salz unter Bildung von CuS, während die Säure in Lösung geht. Man filtriert von CuS ab, trocknet die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat und destilliert den Aether ab. Es bleibt ein Oel zurück, das beim Stehen im Vacuum bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die Substanz wird aus Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 70—80% der Theorie nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH_2CH_2COOC_2H_5 + NaOC_2H_5 + NH_2OH = C_6H_5CH_2CH_2CONHONa + 2\,C_2H_5OH.$$

---

1) Die Hydrozimmtsäure wurde durch Reduction der Zimmtsäure mit Natriumamalgam dargestellt (Ann. **121**, 375). Es wurde versucht, die Zimmtsäure mit Kupferzink zu reduzieren (d. h. mit Kupfer, welches auf Zinkstaub niedergeschlagen worden war). Da sich jedoch keine vollständige Reduction in einer genügend kurzen Zeit bewerkstelligen liess, wurde Natriumamalgam angewandt. Man erzielt damit gute Resultate, obwohl die Methode langwierig ist. Den Ester erhält man durch Anwendung von Fischers Esterifizierungsmethode vermittelst Schwefelsäure (Ber. **28**, 3255).

I. { 0,1736 g Substanz gaben 0,4155 g CO_2 und 0,1031 g H_2O.
{ 0,2655 g „ „ 20 ccm Stickstoff bei 12° und 725 mm.

II.[1]) 0,2127 g „ „ 16,6 ccm „ „ 10° und 712 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$:		Gefunden: I.	II.
Kohlenstoff	65,45 %	65,27 %	—
Wasserstoff	6,66	6,59	—
Stickstoff	8,48	8,52	8,74

Beim langsamen Auskrystallisieren aus heissem Benzol erhält man die Hydrozimmthydroxamsäure in Form von langen, farblosen, glänzenden Nadeln, bei raschem Auskrystallisieren in Form von breiten, flachen, glänzenden Tafeln. Sie schmilzt bei 78° C., zeigt auf Lackmuspapier saure Reaction und ist in heissem Wasser, Alkohol, Aether und heissem Benzol sehr leicht löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid stark kirschrot gefärbt. Durch Kochen mit Wasser erfährt die Säure scheinbar keine Aenderung ihrer Eigenschaften, da die nach starkem Kochen auskrystallisierte Säure noch die gleiche Reaction aufweist. Mit Ammoniak genau neutralisierte Lösungen liefern mit Blei- und Zinksalzlösungen Niederschläge, die in Essigsäure löslich sind. Lösungen von Kalk- und Barytsalzen werden nicht niedergeschlagen. Während die Alkalisalze der Zimmthydroxamsäure gelb sind, sind diejenigen der Hydrozimmthydroxamsäure farblos. Lösungen der letzteren reduzieren ammoniakalische Silberlösungen in der Wärme. Im Gegensatz zu der Benzhydroxam- und der Zimmthydroxamsäure zeigt diese Säure keine Neigung, sich beim Aufbewahren rötlich zu färben.

Kupfersalz. Versetzt man eine Lösung der Säure mit einer Lösung von Kupferacetat, so wird das Kupfersalz in Form eines voluminösen, dunkelgrünen Niederschlages ausgeschieden. Es ist in verdünnter Essigsäure unlöslich, in starker Essigsäure leicht löslich, wird jedoch beim Verdünnen mit Wasser wieder niedergeschlagen. In Mineralsäuren ist es leicht löslich. Um eine Probe für die Analyse zu gewinnen, wurde die reine Säure in Alkohol ge-

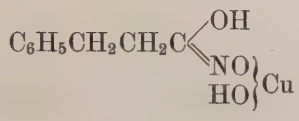
1) Die hierzu verwendete Säure wurde aus dem Acetylderivat dargestellt. Man kocht letzteres mit wässerigem Ammoniak, dampft auf dem Wasserbade stark ein und fällt mit verdünnter Schwefelsäure. Das Produkt wird aus Wasser umkrystallisiert. Dasselbe schmilzt bei 78° C.

löst und eine wässerige, mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung von Kupferacetat zugesetzt. Darauf wurde die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt, filtriert, der Niederschlag mit heissem Wasser und Alkohol gut gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0,2224 g Substanz gaben 0,0727 g CuO.
0,5946 g „ „ 31,1 ccm Stickstoff bei 12° und 732 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}NO_3Cu$:		Gefunden:
Kupfer	25,81 %	26,06 %
Stickstoff	5,73	5,97

Die Analysen und das Verhalten stimmen mit der Formel



überein.

Acetylhydrozimmthydroxamsäure.

Man nimmt gleiche Gewichte Hydrozimmthydroxamsäure und Essigsäureanhydrid und erwärmt sie auf dem Wasserbade, bis die Säure gelöst ist, worauf die Mischung mit einem Ueberschusse von kaltem Wasser geschüttelt wird, bis der Geruch des Anhydrids verschwunden ist. Der farblose krystallinische Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ.

0,3194 g Substanz gaben 19,7 ccm Stickstoff bei 11° und 727 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_3$:		Gefunden:
Stickstoff	6,76 %	7,03 %

Die Acetylhydrozimmthydroxamsäure krystallisiert aus heissem Wasser in Form von farblosen glänzenden Tafeln, die bei 99° C. schmelzen. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, schwer löslich in Benzol und Essigsäure, zeigt saure Reaction auf Lackmuspapier und ist leicht löslich in Soda. Ihre Lösung zeigt keine der charakteristischen Reactionen der Hydroxamsäuren.

Kalisalz. Eine alkoholische Lösung der Säure wird mit alkoholischem Kali genau neutralisiert. Setzt man Aether zu, so wird das Kalisalz in Form von kleinen Nadeln ausgeschieden. Die

letzteren zeigen stark alkalische Reaction auf feuchtes Lackmuspapier und sind in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich. Beim Erwärmen verpufft das Salz.

0,4584 g Substanz gaben 0,1658 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{11}H_{12}NO_3K$:	Gefunden:
Kalium 15,91 %	15,97 %

Ammoniumsalz. Das Ammoniaksalz erhält man in Form kleiner Nadeln, wenn man eine ätherische Lösung der Säure mit alkoholischem Ammoniak versetzt. Dasselbe ist in Alkohol leicht löslich und reagiert stark alkalisch.

Benzoylhydrozimmthydroxamsäure.

Man löst Hydrozimmthydroxamsäure in viel Wasser, setzt Natriumacetat zu und lässt die berechnete Menge Benzoylchlorid langsam eintropfen, wobei man die Mischung mit einer Turbine gut rührt. Die Benzoylsäure wird als weisser krystallinischer Niederschlag ausgefällt. Der letztere krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Form von langen, glänzenden, biegsamen Nadeln, die bei 117° C. schmelzen.

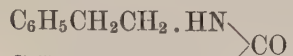
0,3289 g Substanz gaben 15,8 ccm Stickstoff bei 10° und 714 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}NO_3$:	Gefunden:
Stickstoff 5,20 %	5,38 %

Die Benzoylsäure ist in Alkohol löslich, etwas löslich in Aether und unlöslich in Wasser. Sie reagiert schwach sauer auf Lackmus und ist in Alkalicarbonaten leicht löslich. Ihre Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt und liefert keinen Niederschlag mit einer Lösung von Kupferacetat. Die Kali- und Ammoniaksalze werden in ähnlicher Weise dargestellt wie diejenigen der Acetylsäure. Den letzteren sind sie in ihren Eigenschaften durchaus ähnlich; sie sind in Alkohol sehr leicht löslich und reagieren stark alkalisch auf Reagenzpapier.

Bildung von symmetrischem Diphenäthylharnstoff aus Acetyl- oder Benzoylhydrozimmthydroxamsäure.

Darstellung von symmetrischem Diphenäthylharnstoff.



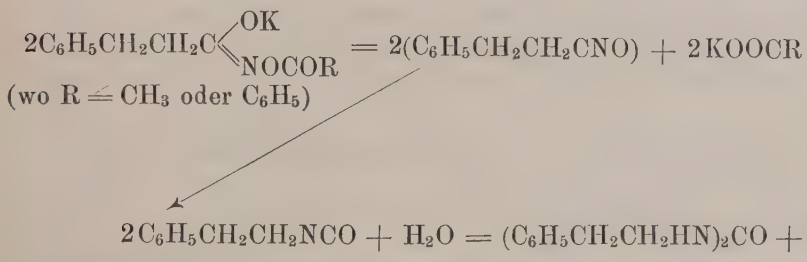
Erwärmt man eine Lösung einer der beiden Säuren in Soda oder eine wässerige Lösung eines ihrer Salze eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade, so wird eine farblose, krystallinische Masse niedergeschlagen, die man abfiltriert und aus verdünntem Alkohol krystallisieren lässt.

I. { 0,1800 g Substanz gaben 0,5062 g CO_2 und 0,1201 g H_2O.
{ 0,2504 g „ „ 23,8 ccm Stickstoff bei 14° und 726 mm.

II. { 0,1595 g „ „ 0,4448 g CO_2 und 0,1096 g H_2O.
{ 0,2295 g „ „ 20,8 ccm Stickstoff bei 10° und 728 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2O$:		Gefunden:	
		I.	II.
Kohlenstoff	76,12 %	76,31 %	76,06 %
Wasserstoff	7,46	7,37	7,63
Stickstoff	10,48	10,67	10,36

Die Reaction vollzieht sich nach der folgenden Gleichung:



Symmetrischer Diphenäthylharnstoff krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Form grosser, flacher Tafeln oder kleiner Nadeln, je nach der rascheren oder langsameren Ausscheidung. Dieselben schmelzen bei 137° C. und sind in Aether unlöslich. Die Constitution wurde durch die Zerlegung des Harnstoffs in Phenäthylamin festgestellt. Der Harnstoff wurde zu diesem Zwecke zwei Stunden lang mit starker Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt. Die so erhaltene Lösung wurde dann auf dem Wasserbade conzentriert und Platinchlorid zugesetzt, worauf sich ein gelber Niederschlag bildete, der in

kaltem Wasser und kaltem Alkohol unlöslich ist und aus heissem Wasser in Form schöner goldgelber seidenglänzender Tafeln krystallisiert, die sich bei 220° zersetzen. Es erwies sich dies als das von Erlenmeyer und Lipp[1]) beschriebene Platindoppelsalz des salzsauren Phenäthylamins.

0,1693 g Substanz gaben 0,0504 g Platin.

Berechnet für $(C_6H_5CH_2CH_2NH_2 . HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Platin 29,49 %	29,76 %

Die Versuche, andere Harnstoffe und Urethane durch die Einwirkung von Aminen und von Alkohol auf das Kalisalz der Benzoyl- oder Acetylhydrozimmthydroxamsäure darzustellen, blieben erfolglos. Behandelt man diese Säuren oder deren Salze mit wässerigem Ammoniak, so wird in jedem Falle nur das Ammoniaksalz der Hydroxamsäure gebildet. Erwärmt man sie aber mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr, so bilden sich Acetamid (oder Benzamid) und das Ammoniaksalz der Hydroxamsäure. Beim Behandeln der Acetylsäure mit absolutem Alkohol und Anilin entstehen nur Hydroxamsäure und Acetanilid. Verfährt man in der gleichen Weise mit den Salzen einer dieser beiden Säuren, so wird der symmetrische Diphenäthylharnstoff (Schmelzpunkt 137° C.) und Essigester gebildet. Dieselben Produkte bekommt man, wenn die Salze allein mit absolutem Alkohol oder die Säure mit der zur Neutralisationshälfte berechneten Menge Natriumäthylat gekocht werden.

Abschnitt IV.

Versuche mit Phenylessighydroxamsäure.

Darstellung von Phenylessighydroxamsäure.

$C_6H_5 . CH_2 . CO . NH . OH.$

Diese Hydroxamsäure lässt sich unschwer darstellen, indem man Hydroxylamin in alkoholischer Lösung in Anwesenheit von Natriumäthylat auf den Aethylester der Phenylessigsäure einwirken lässt. 70 g salzsaures Hydroxylamin (1 Mol.) werden in Methylalkohol gelöst und durch die berechnete Menge in absolutem Aethylalkohol gelösten Natriums zersetzt. Darauf wird die kalte alkoholische Hydroxylaminlösung mit 164 g (1 Mol.) des Aethylesters der Phenyl-

1) Ann. 219, 205.

essigsäure[1]) versetzt, eine Lösung von 23 g Natrium in absolutem Alkohol zugegeben und die Mischung 4 Stunden lang auf einer Temperatur von 50—60° erhalten. Sie wird dann mit Essigsäure angesäuert und eine Lösung von Kupferacetat im Ueberschuss zugegeben. Es fällt das grüne Kupfersalz der Hydroxamsäure aus, das abfiltriert und mit Wasser und Alkohol sorgfältig gewaschen wird. Dasselbe suspendiert man in einer Mischung von Alkohol und Aether und zersetzt es mit H_2S. Nachdem das Kupfersulfid abfiltriert worden ist, destilliert man den Aether und den Alkohol ab. Es bleibt ein Oel zurück, das rasch zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche aus heissem Wasser und schliesslich aus verdünntem Alkohol leicht umkrystallisiert werden kann. Die Ausbeute beträgt ungefähr 90 % der Theorie und berechnet sich nach der Gleichung:

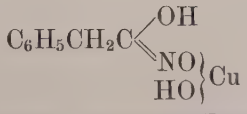
$$C_6H_5CH_2COOC_2H_5 + NH_2OH + NaOC_2H_5 = C_6H_5CH_2CONHONa + 2HOC_2H_5$$

0,1377 g Substanz gaben 0,3214 g CO_2 und 0,0751 g H_2O.
0,2069 g „ „ 16,8 ccm Stickstoff bei 10° und 724 mm.

Berechnet für $C_8H_9NO_2$:		Gefunden:
Kohlenstoff	63,57 %	63,65 %
Wasserstoff	5,96	6,06
Stickstoff	9,26	9,25

Die Phenylessighydroxamsäure krystallisiert aus verdünntem Alkohol (bei rascher Ausscheidung) in langen, glänzenden, farblosen Nadeln oder (bei langsamer Ausscheidung) in breiten Tafeln. Sie schmilzt bei 121° C. und zersetzt sich bei ungefähr 140°. Sie nimmt leicht in feuchter Luft eine rötliche Färbung an, ist in Aether unlöslich und in heissem Wasser nur sehr wenig löslich, etwas leichter in Alkohol. Mit Eisenchlorid zeigt sie die gewöhnliche kirschrote Färbung der Hydroxamsäure und reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme.

Das Kupfersalz.



Mischt man alkoholische Lösungen von Kupferacetat und der Säure, so wird das Kupfersalz als dunkelgrüne voluminöse Masse nieder-

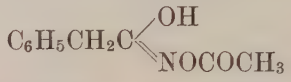
1) Zur Darstellung des Aethylesters der Phenylessigsäure bedient man sich am vorteilhaftesten der Esterifizierungsmethode von Fischer (Ber. 28, 3255).

geschlagen. Der Niederschlag ist in verdünnter Essigsäure unlöslich. In starker Essigsäure dagegen löst er sich und wird beim Verdünnen mit Wasser wieder niedergeschlagen. Er ist ebenfalls löslich in verdünnten Mineralsäuren.

0,2568 g Substanz gaben 0,0896 g CuO.

Berechnet für $C_8H_9O_3Cu$:	Gefunden:
Kupfer 27,39 %	27,82 %

Acetylphenylessighydroxamsäure.



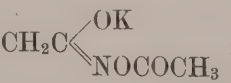
Gleiche Gewichte Hydroxamsäure und Essigsäureanhydrid werden auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Säure gelöst ist. Die Lösung wird dann mit Wasser versetzt und geschüttelt, bis der Anhydridüberschuss verschwunden ist. Den entstandenen krystallinischen Niederschlag erhält man nach wiederholter Krystallisation aus verdünntem Alkohol in langen, farblosen seidenglänzenden Nadeln mit Perlmutterglanz. Dieselben schmelzen bei 121° C. und zersetzen sich bei etwa 160°. Auf Lackmus sauer reagierend, zeigen dieselben keine der charakteristischen Reactionen der Phenylessighydroxamsäure. Sie sind löslich in Alkohol und Eisessig, wenig löslich in heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Aether.

0,2724 g Substanz gaben 18 ccm Stickstoff bei 11° und 726 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3$:	Gefunden:
Stickstoff 7,25 %	7,52 %

Das Kaliumsalz. Die Säure wird in Alkohol gelöst und mit verdünnter alkoholischer Kalilauge genau neutralisiert. Nachdem ein grosser Aetherüberschuss zugesetzt worden ist, wird das Kaliumsalz langsam in kleinen Büscheln von Nadeln niedergeschlagen. Es ist äusserst löslich in Wasser und Alkohol und zeigt stark alkalische Reaction auf Lackmuspapier. Beim Erhitzen verpufft es.

0,3202 g Substanz gaben 0,1190 g K_2SO_4.

Berechnet für  :	Gefunden:
Kalium 16,88 %	16,84 %

Bildung von symmetrischem Dibenzylharnstoff aus Acetylphenylessighydroxamsäure.

Man löst Acetylphenylessighydroxamsäure in Soda (statt dessen kann man auch das Kaliumsalz in Wasser lösen), und erwärmt die Mischung auf dem Wasserbade, worauf ein krystallinischer Niederschlag entsteht, der aus Alkohol in Nadeln krystallisiert, die bei 167°, dem Schmelzpunkte des symmetrischen Dibenzylharnstoffs nach Letts[1]) schmelzen.

0,1419 g Substanz gaben 14,9 ccm Stickstoff bei 10° und 726 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
Stickstoff 11,67 %	12,00 %

Die Bildung dieses Harnstoffs wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2\,C_6H_5CH_2C\begin{matrix}OK\\ \diagdown\!\!\diagup\\ NOC_2H_3O\end{matrix} = 2(C_6H_5CH_2CNO) + 2KOOC.CH_3$$

$$2\,C_6H_5CH_2NCO + H_2O = (C_6H_5CH_2HN)_2CO + CO_2$$

Monobenzylharnstoff kann nicht durch die Einwirkung von Ammoniak auf Acetylphenylessighydroxamsäure dargestellt werden. Weder bei Anwendung der Säure, noch bei Anwendung des Salzes werden (wie verdünnt die Ammoniaklösung auch sein mag) ausser dem Ammoniaksalze der Hydroxamsäure und dem symmetrischen Dibenzylharnstoff irgend welche Produkte gebildet.

Der gleiche Dibenzylharnstoff entsteht neben Essigäther, wenn das Kaliumsalz der Acetylphenylessighydroxamsäure mit absolutem Alkohol gekocht wird.

Bildung von symmetrischem Phenylbenzylharnstoff beim Behandeln des Kalisalzes der Acetylphenylessighydroxamsäure mit Anilin.

Man kocht das Kaliumsalz eine halbe Stunde auf dem Wasserbade mit Anilin und absolutem Alkohol. Die Mischung wird dann in angesäuertes Wasser gegossen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und zur Entfernung von Spuren der Hydroxamsäure

---

1) Ber. 5, 91.

mit verdünnter Soda gewaschen. Aus Alkohol krystallisiert derselbe in langen Nadeln, die bei 168°, dem Schmelzpunkte des symmetrischen Phenylbenzylharnstoffs nach Letts,[1]) schmelzen. Beim Kochen mit Säuren wird Anilin gebildet.

0,2844 g Substanz gaben 30,8 ccm Stickstoff bei 12° und 730 mm.

Berechnet für	$\begin{matrix} C_6H_5HN \\ C_6H_5CH_2HN \end{matrix}\!\!>\!CO$:	Gefunden:
Stickstoff	12,38 %	12,34 %

Abschnitt V.

Versuche mit Acethydroxamsäure.

Die Diacethydroxamsäure lässt sich sehr leicht nach dem Verfahren von Hantzsch[2]) darstellen. Man erwärmt salzsaures Hydroxylamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, bis sich keine Salzsäure mehr entwickelt. Vortheilhaft destilliert man das überschüssige Essigsäureanhydrid unter vermindertem Druck. Die als gelbliches Oel zurückbleibende Diacethydroxamsäure krystallisiert rasch beim Erkalten und wird danach aus Alkohol umkrystallisiert. Die Säure zeigt eine saure Reaction auf Lackmuspapier, doch schlugen Versuche zur Darstellung eines Kaliumsalzes fehl. Neutralisiert man eine alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischer Kalilauge, so scheidet sich, nachdem etwas Aether zugesetzt worden, ein Oel aus, welches die charakteristischen Reactionen der Hydroxamsäuren liefert und somit Acethydroxamsäure ist.

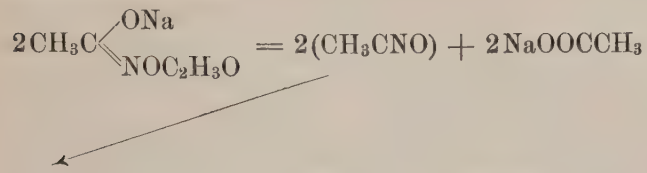
Umwandlung von Diacethydroxamsäure in symmetrischen Dimethylharnstoff.

Diese Umwandlung vollzieht sich zwar sehr leicht, da aber der Harnstoff infolge seiner leichten Löslichkeit schwer zu isolieren ist, empfiehlt es sich, die Anwesenheit desselben dadurch festzustellen, dass man die Lösung mit Natronlauge zersetzt, das sich entwickelnde

---

1) Ber. 5, 93.
2) Ber. 25, 750.

Gas in verdünnter Salzsäure auffängt und das Platindoppelsalz des Amins identifiziert.



$$2CH_3C(ONa)(NOC_2H_3O) = 2(CH_3CNO) + 2NaOOCCH_3$$

$$2CH_3NCO + H_2O = (CH_3HN)_2CO + CO_2$$

$$(CH_3HN)_2CO + 2NaHO = 2CH_3NH_2 + Na_2CO_3$$

Diacethydroxamsäure wird in viel Wasser gelöst und die berechnete Menge in Wasser gelösten Sodas zugesetzt. Man lässt die Mischung über Nacht stehen, dampft schliesslich auf dem Wasserbade zu einem kleinen Volumen ein, gibt dann Natronlauge zu und destilliert das Ganze. Das übergehende Gas zeigt starke alkalische Reaction, riecht nach Ammoniak und bildet mit Salzsäuregas weisse Nebel. Man leitet es in sehr verdünnte Salzsäure, die es absorbiert. Die Lösung wird auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und der weisse Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen. Versetzt man die alkoholische Lösung mit etwas Platinchlorid, so bildet sich ein gelber Niederschlag, der aus heissem, verdünntem Alkohol in Form kleiner gelber Blättchen krystallisiert.

0,3418 g Substanz gaben 0,1414 g Platin.

Berechnet für $(CH_3NH_2.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Platin 41,18 %	41,36 %

Versuche zur Darstellung gemischter Harnstoffe misslangen. Kocht man Diacethydroxamsäure mit Anilin und absolutem Alkohol und giesst die Mischung in angesäuertes Wasser, so wird kein unlösliches Produkt ausgeschieden, doch enthält die Lösung beträchtliche Mengen Acethydroxamsäure.

Abschnitt VI.

Versuche zur Darstellung von Naphtylurazolen.

Darstellung der α-Naphtylhydrazidoxalhydroxamsäure.

Man löst salzsaures Hydroxylamin in möglichst wenig Methylalkohol und zersetzt dasselbe, indem man die berechnete Menge

Natrium, in möglichst wenig Aethylalkohol gelöst, zusetzt. Darauf wird die alkoholische Hydroxylaminlösung mit einer heissen, gesättigten, alkoholischen Lösung von α-Naphtylhydrazidoxalsäureäthylester[1]) versetzt. Die besten Ausbeuten erhält man, wenn man auf 1 Mol. Ester 2 Mol. Hydroxylamin einwirken lässt. Die Mischung wird dann 3 Stunden auf einer Temperatur von ungefähr 50° erhalten. Beim Abkühlen scheidet sich die Hydroxamsäure in reichlicher Menge aus. Sie kann leicht umkrystallisiert werden aus einer grossen Menge Wasser, der einige Tropfen Essigsäure zugesetzt worden sind. Zur Analyse wird sie aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1638 g Substanz gaben 0,3524 g CO_2 und 0,0693 g H_2O.
0,1860 g „ „ 28,4 ccm Stickstoff bei 8° und 715 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{11}N_3O_3$:		Gefunden:
Kohlenstoff	58,77 %	58,67 %
Wasserstoff	4,49	4,70
Stickstoff	17,14	17,36

Die Hydroxamsäure krystallisiert aus viel Wasser oder aus Alkohol in schwach gelb gefärbten federartigen Krystallen, die scharf bei 184,5° C. unter heftiger Zersetzung schmelzen. Die Lösungen der Säure zeigen mit Eisenchlorid die gewöhnliche kirschrote Färbung von Hydroxamsäuren, liefern aber mit einer Lösung von Kupferacetat kein unlösliches Kupfersalz. Die Säure zeigt die Bülow'sche Reaction für Hydrazide. Sie ist sehr schwer löslich: unter den verschiedenen Lösungsmitteln am löslichsten in Benzol und Alkohol. Leicht löslich ist sie jedoch in Soda, woraus sie beim Ansäuern unverändert wieder ausgeschieden wird.

Triacetyl-α-naphtylhydrazidoxalhydroxamsäure.

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7 . N(C_2H_3O) . N(C_2H_3O)CO . C\begin{cases} OH \\ NOC_2H_3O \end{cases}$$

Wegen ihrer äusserst geringen Löslichkeit ist die Hydroxamsäure sehr schwer zu acetylieren. Sie wird nur von Essigsäureanhydrid beim Kochen angegriffen, wobei sie gänzlich zersetzt zu werden scheint. Versuche in Pyridinlösung zu acetylieren, schlugen

1) loc. cit.

gleichfalls fehl. Schüttelt man jedoch die Säure mit Essigsäureanhydrid, welches eine winzige Spur von Schwefelsäure enthält, so löst sie sich langsam, worauf die Lösung durch Wasserzusatz niedergeschlagen wird. Auf diese Weise erhält man eine löslichere, aber unkrystallisierbare Verbindung, die in heissem Xylol löslich ist und beim Erkalten als amorpher Niederschlag ausgeschieden wird, der bei 155° unter Zersetzung schmilzt. Ihre Lösungen färben sich nicht mit Eisenchlorid. Sie ist in Soda löslich. Beim Erwärmen mit Aetzalkalien erhält man die Hydroxamsäure zurück, was durch Ansäuern und Zusatz von Eisenchlorid nachgewiesen werden kann. Die Analyse lieferte Zahlen, die annähernd der obigen Formel entsprechen.

0,1384 g Substanz gaben 0,2987 g CO_2 und 0,0615 g H_2O.
0,1497 g „ „ 15,4 ccm Stickstoff bei 11° und 730 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}N_3O_6$:		Gefunden:
Kohlenstoff	58,25 %	58,90 %
Wasserstoff	4,58	4,93
Stickstoff	11,32	11,77

Alle Versuche, diese Verbindung unter Ringbildung zu einem Urazol zu condensieren, misslangen. Durch Erwärmen mit Pyridin, Chinolin und Dimethylanilin konnte keine bestimmte krystallisierbare Substanz erhalten werden.

β-Naphtylhydrazidoxalhydroxamsäure.

β-$C_{10}H_7$. NH . NH . CO . CO . NH . OH.

β-Naphtylhydrazidoxalsäureäthylester ist von Freund[1]) beschrieben worden. Die entsprechende Hydroxamsäure kann in ganz ähnlicher Weise wie die α-Verbindung dargestellt werden. Sie krystallisiert aus Alkohol in kleinen gelben Nadeln, die unter Zersetzung bei 167° schmelzen. Sie ist wenig löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und leicht löslich in alkalischen Flüssigkeiten. Ihre Lösungen geben die Eisenchloridreaction der Hydroxamsäuren.

0,1015 g Substanz gaben 0,2200 g CO_2 und 0,0434 g H_2O.
0,1422 g „ „ 21,5 ccm Stickstoff bei 10° und 726 mm.

---

1) loc. cit.

Berechnet für $C_{12}H_{11}N_3O_3$:		Gefunden:
Kohlenstoff	58,77 %	59,11 %
Wasserstoff	4,49	4,75
Stickstoff	17,14	17,32

Alle Versuche, die β-Hydroxamsäure zu acetylieren, schlugen fehl.

Abschnitt VII.

Umlagerung des Benzalphenylhydrazons.

Darstellung von β-Benzalphenylhydrazon.

Man suspendiert das gewöhnliche Benzalphenylhydrazon in ungefähr viermal seinem Gewichte Essigsäureanhydrid. Unter Eiskühlung wird dann noch etwas Anhydrid zugegeben, das eine Spur Schwefelsäure[1]) oder Chlorzink enthält. Das Hydrazon löst sich allmählich. Man zersetzt dann das Anhydrid mit Eiswasser und bekommt dadurch einen beinahe farblosen Niederschlag.[2]) Dieser wird mit Wasser säurefrei gewaschen und aus wenig Eisessig umkrystallisiert. Schmelzpunkt 136° C.

I. { 0,1558 g Substanz gaben 0,4536 g CO_2 und 0,0889 g H_2O.
{ 0,1200 g „ „ 15,1 ccm Stickstoff bei 9° und 719 mm.
II. 0,1859 g „ „ 22,8 ccm „ „ 12° und 733 mm.

Berechnet für $C_6H_5CH{=}N.NHC_6H_5$:		Gefunden: I.	II.
Kohlenstoff	79,59 %	79,40 %	—
Wasserstoff	6,12	6,34	—
Stickstoff	14,28	14,31	14,27 %

Das β-Benzalphenylhydrazon löst sich leicht in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin. Es krystallisiert aus Eisessig oder Essigsäure in Form von kleinen, beinahe farblosen Nadeln. Es ist drei- bis viermal löslicher in Alkohol wie die α-Form. Beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung

---

1) Bei Anwendung des Schwefelsäuregemisches bleibt nach Verdünnen mit Wasser immer etwas Hydrazon in Lösung. Die Lösung gibt mit Natronlauge versetzt einen in Wasser leicht löslichen Natrium enthaltenden Niederschlag. Daher scheint ein Teil des Hydrazons sulfoniert zu werden. Wenn man Benzaldehyd und p-Phenylhydrazinsulfosäure mit verdünnter Soda kocht, bekommt man eine Lösung, die mit Natronlauge einen ähnlichen Niederschlag liefert.

2) Bei diesem Verfahren werden immer Spuren von Benzaldehyd gebildet.

krystallisiert das β-Hydrazon in Form von federartigen Büscheln, während das α-Hydrazon nach E. Fischer „gut ausgebildete Prismen“ liefert.

Ich habe das Molekulargewicht des β-Hydrazons nach der Raoult'schen Methode bestimmt.

	In Benzol:		In Eisessig:
	I.	II.	III.
Gewicht der Substanz	0,0903 g	0,2372 g	0,2976 g
Gewicht des Lösungsmittels . .	14,1700 g		11,8659 g
Depression des Gefrierpunkts . .	0,17°	0,42°	0,49°
Constante	50		39

Molekulargewicht des Benzal-phenylhydrazons:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
196	187	199	199

Das β-Hydrazon gibt analog der α-Form die Bülow'sche Reaction der Hydrazone.

Ueberführung des β- in das α-Hydrazon.

1. Beim Stehen. Eine abgewogene Menge des β-Hydrazons vom Schmelzpunkte 136° wurde im Exsiccator über H_2SO_4 im Dunkeln[1]) aufbewahrt. Ohne Gewichtsveränderung stieg der Schmelzpunkt in acht Tagen auf 150—151°.

0,1985 g Substanz (Schmelzpunkt 150—151°) gaben 0,5805 g CO_2 und 0,1108 g H_2O.

0,1859 g Substanz (Schmelzpunkt 136°) gaben 22,8 ccm Stickstoff bei 12° und 723 mm.

Berechnet für $C_6H_5CH{=}N.NHC_6H_5$:		Gefunden:
Kohlenstoff	79,59 %	79,75 %
Wasserstoff	6,12	6,22
Stickstoff	14,28	14,27

2. Beim Erwärmen. β-Hydrazon vom Schmelzpunkte 136° wurde im Toluolbade drei Stunden lang erhitzt. Es färbte sich dunkel, konnte aber dann leicht aus Alkohol umkrystallisiert werden und gab so Nadeln vom Schmelzpunkte 152° C.

---

1) Beide Formen färben sich im Sonnenlichte rosa.

3. Bei Behandlung mit alkoholischem Kali. Setzt man zu einer conzentrierten alkoholischen Lösung von β-Hydrazon einige Tropfen alkoholisches Kali, so fangen nach einer halben Stunde Krystalle vom Schmelzpunkte 152° an sich auszuscheiden.

Verhalten der beiden Formen bei der Oxydation.

Gleiche Gewichte beider Formen wurden genau in derselben Weise mit Amylnitrit in ätherischer Lösung oxydiert.[1]) Das Dibenzaldiphenyldihydrotetrazon (Schmelzpunkt 186°) wurde in beiden Fällen mit fast gleichen Ausbeuten erhalten. Aus dem β-Hydrazon jedoch gelang es mir bei keinem Versuche, das zweite von Ingle und Mann[2]) beschriebene Oxydationsprodukt vom Schmelzpunkte 202° zu bekommen.

Ingle und Mann[3]) haben die Oxydation des α-Hydrazons mit Jod durchgeführt. Durch Einwirkung von Jod auf ein in Aether und Alkohol gelöstes Gemisch von α-Hydrazon und Natriumäthylat erhielten sie zwei Verbindungen, die durch Aether oder Essigäther getrennt werden konnten. Der unlösliche Körper ist das oben erwähnte Dibenzaldiphenyldihydrotetrazon und der lösliche das syn-Benzilosazon. Ich habe ihre Vorschrift sorgfältig mit beiden Hydrazonen neben einander befolgt, aber bei keinem Versuche mit dem β-Hydrazon habe ich Hydrotetrazon bekommen.

Wenn man α-Benzalphenylhydrazon in Eisessig gelöst mit Bleisuperoxyd auf dem Wasserbade behandelt, so erhält man das Dibenzaldiphenyldihydrotetrazon[4]) als Niederschlag in guten Ausbeuten, während in Lösung etwas unverändertes α-Hydrazon bleibt. Verfährt man ebenso mit dem β-Hydrazon, so bekommt man keinen Niederschlag von Hydrotetrazon. Verdünnt man die Eisessiglösung, filtriert den entstandenen Niederschlag und zieht den letzteren mit Benzol aus, so erhält man beim Zusatz von Alkohol einen dunkel gefärbten Niederschlag. Aus dem Alkohol kann die Hauptmasse des β-Benzalphenylhydrazons wieder gewonnen werden. Der Niederschlag schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol und Alkohol zwischen 216 und 220° C., gibt eine rötliche Färbung mit conzentrierter H_2SO_4,

---

1) v. Pechmann, loc. cit.

2) loc. cit.

3) ibid.

4) Dasselbe wird so nach dem Umkrystallisieren aus Benzol in Form von kleinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 186° erhalten.

und auch beim Stehen mit Eisessig und Kaliumbichromat. Wahrscheinlich ist er das anti-Benzilosazon (vergl. die von Ingle und Mann[1]) dieser Substanz zugeschriebenen Eigenschaften). Die Substanz entsteht jedoch in sehr kleinen Mengen (weniger als 0,1 g aus 5 g Hydrazon) und konnte infolgedessen nicht weiter identifiziert werden.

Ferner wurden die beiden Formen nach der Vorschrift von v. Pechmann[2]) für die Darstellung des Formazylbenzols behandelt. Man löst das Benzalphenylhydrazon mit überschüssigem Kali in Alkohol und gibt eine alkoholische Lösung von Diazobenzol zu. Nach einiger Zeit scheidet sich ein Bodensatz aus, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 189° schmilzt. Das Verhalten der beiden Hydrazone zeigt keine Verschiedenheiten bei diesem Verfahren.

Abschnitt VIII.
Ueber Indigomonoxim.

Darstellung des Indigooxims.

Man erhitzt verdünnte Natronlauge, in welcher fein verteilter Indigo[3]) suspendiert ist, in einer grossen Flasche auf dem Wasserbade. Dann leitet man einen Strom von Wasserstoffgas in die Flasche, bis die Luft aus der letzteren vollständig verdrängt ist, und rührt die Flüssigkeit mittelst einer Turbine kräftig um. Nun wird durch einen Tropftrichter eine verdünnte, wässerige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (doppelt so viel als Indigo angewandt wurde) hinzugefügt. Die Farbe der in dem Kolben enthaltenen Flüssigkeit, die ursprünglich infolge des Indigos blau war, ändert sich nach und nach und geht schliesslich in eine intensiv rotviolette über. Die Flüssigkeit wird hierauf zur Entfernung etwa noch vorhandener Indigoteilchen sorgfältig filtriert und in kalte verdünnte Salzsäure gegossen. Das Indigomonoxim wird dadurch in amorphem Zustande niedergeschlagen. Man filtriert, wäscht mit Wasser, bis es säurefrei ist, und trocknet. Die Ausbeute ist schlecht. Aus Alkohol krystallisiert

---

1) loc. cit.

2) loc. cit.

3) Um den Indigo in einer hierfür zweckmässig feinen Verteilung zu erhalten, oxydiert man eine Indigoküpe vermittelst eines Luftstromes. Auch der Indigo, der aus Orthonitrobenzaldehyd nach der Baeyer'schen Methode dargestellt wird, ist für obige Zwecke genügend fein verteilt.

das Oxim in Form von Prismen, die rotviolett gefärbt sind und einen Kupferglanz besitzen; sie schmelzen unter Zersetzung bei 205° C.

0,1780 g Substanz gaben 0,4504 g CO_2 und 0,0639 g H_2O.
0,1840 g „ „ 24,2 ccm Stickstoff bei 10° und 720 mm.

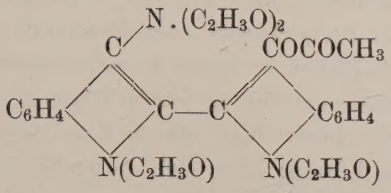
Berechnet für $C_{16}H_{11}N_3O_2$:		Gefunden:
Kohlenstoff	69,31 %	69,01 %
Wasserstoff	3,96	3,98
Stickstoff	15,16	14,91

Das Oxim ist in Alkohol, Aceton, Aether und Eisessig löslich, vollkommen löst es sich jedoch erst nach längerem Sieden. Es ist in Ligroin und Benzol unlöslich. Mit conzentrierter Schwefelsäure liefert es eine grüne Lösung, die, in Wasser gegossen, einen blauen Niederschlag erzeugt. Diese Substanz wird filtriert und durch Ausziehen mit Aceton vom unveränderten Oxim befreit. Dieselbe ist in kaltem Soda unlöslich. Sie enthält Schwefel, doch wurde die Untersuchung in dieser Richtung, da alle Krystallisationsversuche fehlschlugen, nicht weiter fortgesetzt. Bei längerem Stehen mit conz. H_2SO_4 oder schneller beim Sieden gibt das Oxim eine blaue Lösung, die offenbar die bekannte Indigosulfosäure enthält. In Natronlauge gelöst, liefert das Oxim eine rotviolette Lösung, die beim Schütteln in der Luft bald gelblichbraun wird, wobei das Oxim scheinbar einen komplizierten Oxydationsprozess durchmacht. Die letztere Eigenschaft ist ein sicheres Mittel, um festzustellen, ob das Oxim indigofrei ist; denn wenn man das letztere in einer Lösung von Natronlauge erwärmt in der Luft schüttelt, bis aus der Lösung die rotviolette Färbung verschwunden ist, so kann man durch Filtration der Lösung den etwa vorhandenen Indigo sofort erkennen.

Wie Indigo selbst vermag auch das Oxim, wenn es mit Zinkstaub und Natronlauge behandelt wird, eine Küpe zu bilden. Wenn man nämlich das Oxim bei einer niedrigen Temperatur mit Zinkstaub und Natronlauge stehen lässt, verschwindet zuerst die rotviolette Färbung und es bildet sich ein blauer Niederschlag, der mit dem Zinkstaub in der Flüssigkeit suspendiert ist. Nach einiger Zeit löst sich der letztere und liefert eine klare gelbe Küpe. Die nach dem Filtrieren gewonnene Küpe scheidet beim Zutritt der Luft einen blauen Niederschlag aus. Der letztere ist durchaus amorph und sehr unbeständig. Derselbe löst sich in heissem, angesäuertem Wasser, in Alkohol und Aceton, zersetzt sich aber ziemlich schnell beim

Sieden. Beim Kochen mit Wasser entwickelt sich sehr leicht Ammoniak. Es gelang nicht, diese Verbindung zinkfrei herzustellen. Andere Reductionsmethoden (z. B. vermittelst Kaliumarsenit, Schwefelammonium, Natrium in alkoholischer Lösung, Traubenzucker) lieferten diese Küpe nicht.

Pentaacetyloxyamidodiindyl.[1])



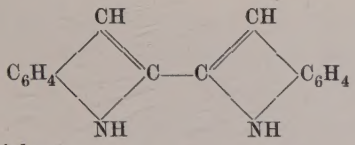
Man siedet 1 Teil Oxim mit 2 Teilen frisch geschmolzenen essigsauren Natriums, 3 Teilen Zinkstaub und 12 Teilen Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang. Die Farbe des Oxims geht zuerst in Blau und schliesslich in Gelb über. Dann lässt man erkalten, gibt etwas verdünnten Alkohol zu, filtriert und giesst in Wasser. Der auf diese Weise erzeugte gelbe Niederschlag wird filtriert, getrocknet und mehrere Male aus Alkohol krystallisiert. So gewonnen, zeigt sich die Verbindung in der Form eines schweren, sandigen Krystallpulvers von lichter Strohfarbe. Dasselbe schmilzt bei 176° und zersetzt sich bei 180°.

0,1648 g Substanz gaben 0,3990 g CO_2 und 0,0779 g H_2O.
0,1623 g „ „ 13 ccm Stickstoff bei 12° und 722 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{23}N_3O_6$:		Gefunden:
Kohlenstoff	65,96 %	66,02 %
Wasserstoff	4,86	5,25
Stickstoff	8,88	9,02

Die Verbindung ist in Benzol, Aceton, Alkohol und Eisesssig löslich. Stark erhitzt, gibt sie nicht die violettrote Farbe von Indigodämpfen. Erwärmt man dieselbe aber langsam und gelinde mit ver-

1) Der Rest



wird als „Diindyl" bezeichnet.

dünnter Natronlauge, so bildet sich eine Lösung, die beim Schütteln in der Luft ein blaues Pulver ausscheidet. Dass dieses blaue Pulver Indigo ist, geht aus Folgendem hervor:

1. aus der Bildung der Küpe und der Unlöslichkeit in NaHO;
2. aus der Löslichkeit in $CHCl_3$;
3. aus den violettroten Dämpfen, die sich bei starkem Erhitzen entwickeln;
4. aus der Thatsache, dass die mit conz. H_2SO_4 gebildete grüne Lösung beim Stehenlassen oder Erwärmen blau wird;
5. aus der Unlöslichkeit in kalter conzentrierter schwefeliger Säure.

Lässt man Acetylchlorid in einer Lösung von Eisessig auf das Oxim wirken, oder leitet man durch die Lösung Salzsäuregas, so entsteht eine blaue Lösung, die sich beim Sieden grün färbt. Verdünnt man diese Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein grüner Niederschlag ab. Derselbe löst sich in Alkohol, Eisessig, Anilin und Nitrobenzol, ist jedoch scheinbar amorph und konnte nicht in genügender Reinheit für die Analyse hergestellt werden.